

На правах рукописи



Федорова Евгения Дмитриевна

**КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА ОСНОВЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Лавренов Александр Валентинович, кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов, директор

Климов Олег Владимирович, кандидат химических наук, доцент, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории нестационарных каталитических методов очистки газов

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится 3 апреля 2018 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (факс +7(391)242-41-08, e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, www.icct.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Получение экологически чистых моторных топлив является приоритетным направлением развития современной нефтеперерабатывающей промышленности. К числу наиболее перспективных методов получения высокооктановых экологически чистых компонентов бензинов относится гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций. В ходе процесса гидроизомеризации последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана, а также нормальных алканов, что может обеспечивать сохранение или повышение октанового числа продукта.

Для проведения процесса гидроизомеризации используются бифункциональные катализаторы. Гидрирующим компонентом катализатора, обеспечивающим превращение бензола в циклогексан (ЦГ), является платина. Превращение циклогексана в метилциклопентан (МЦП), а также изомеризация *n*-алканов сырья обеспечивается за счет кислотных носителей, в качестве которых известно использование цеолитов (морденит, Υ , Beta и ZSM-12), а также оксидных систем ($\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$). Несмотря на широкий спектр исследованных систем, до сих пор не разработан катализатор, пригодный для промышленного использования.

В рамках данной работы в качестве катализаторов гидроизомеризации впервые исследованы системы на основе борат-, вольфрамат-, молибдат- и фосфат-содержащего оксида алюминия, отличающиеся, кроме высокой активности и селективности, простотой получения, стабильностью и возможностью многократной регенерации.

Цель работы состояла в изучении влияния химического состава и условий приготовления систем $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ на их физико-химические характеристики и каталитические свойства в процессе гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение влияния содержания модификатора и температуры формирования на фазовый состав, текстуру, структуру и кислотность поверхности носителей $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Исследование каталитических свойств платиносодержащих катализаторов на основе носителей $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол и выбор носителей оптимального состава.
3. Изучение влияния условий процесса гидроизомеризации промышленной бензолсодержащей фракции бензина каталитического риформинга на активность, селективность и стабильность выбранных катализаторов, а также на выход и состав образующихся продуктов.

Научная новизна. Впервые предложен метод приготовления носителей $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, основанный на смешении пептизированной пасты псевдобемита с сухими порошками борной кислоты, парамолибдата и метавольфрамата аммония, соответственно. Установлен характер влияния химического состава и температуры прокаливания катализаторов, приготовленных данным методом, на их текстурные характеристики и кислотность поверхности.

Впервые показана возможность использования систем $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве кислотных носителей для нанесенных платиновых

катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Получены зависимости основных показателей процесса гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол от химического состава носителей.

Исследовано влияние условий процесса гидроизомеризации бензолсодержащей фракции бензина каталитического риформинга на катализаторах Pt/B₂O₃-Al₂O₃, Pt/WO₃-Al₂O₃ на выход и состав продуктов гидроизомеризации.

Практическая значимость работы. Определены оптимальные составы носителей B₂O₃-Al₂O₃ и WO₃-Al₂O₃ для нанесенных платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций каталитического риформинга. Определены оптимальные условия гидроизомеризации, позволяющие осуществлять процесс с выходом жидких продуктов 98-99,7 % без потерь октанового числа бензина.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ приготовления анион-модифицированных систем типа B₂O₃-Al₂O₃, P₂O₅-Al₂O₃, MoO₃-Al₂O₃, WO₃-Al₂O₃ с содержанием модифицирующих оксидов от 1 до 30 мас. %.

2. Закономерности влияния природы и содержания модификаторов на текстурные характеристики, фазовое состояние и кислотные свойства поверхности систем B₂O₃-Al₂O₃, P₂O₅-Al₂O₃, MoO₃-Al₂O₃, WO₃-Al₂O₃.

3. Химический состав и условия приготовления катализаторов Pt/B₂O₃-Al₂O₃ и Pt/WO₃-Al₂O₃, а также оптимальные условия проведения процесса гидроизомеризации бензолсодержащих фракций.

Апробация результатов

Основные результаты работы представлены на российских и международных научных мероприятиях: I Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); III, IV и V Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012, 2014 и 2016); 15th International Congress on Catalysis (Мюнхен, 2012); VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2013); II Российско-Азербайджанском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Санкт-Петербург, 2013); I Санкт-Петербургском международном форуме «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов» (Санкт-Петербург, 2013); Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (Ташкент, 2013); II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014); V семинаре памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, 2015); IX международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2015).

Личный вклад автора. Диссертант участвовал в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял приготовление и испытание катализаторов, принимал непосредственное участие в обработке и интерпретации результатов работы, а также их представлении в формате докладов и научных публикаций.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 4 статьях в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, содержания, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 190 источников. Объем работы составляет 128 страниц, включая 27 рисунков и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, обозначены научная новизна и практическая значимость исследования.

В **первой главе** рассмотрены современные требования, предъявляемые к экологическим и эксплуатационным характеристикам товарных бензинов в России и за рубежом, а также процессы получения экологически чистых моторных топлив. Сделан обзор методов снижения содержания бензола, при этом особое внимание уделено процессам гидроизомеризации бензолсодержащих фракций. Даны представления о механизмах и термодинамике основных реакций, протекающих в ходе процесса гидроизомеризации. Рассмотрены известные катализаторы и схемы гидроизомеризации.

Во **второй главе** описаны методики приготовления носителей и катализаторов, а также методы исследования их физико-химических свойств и проведения каталитических испытаний.

Носители $V_2O_3-Al_2O_3$ (ВА-х), $P_2O_5-Al_2O_3$ (РА-х), $MoO_3-Al_2O_3$ (МоА-х), $WO_3-Al_2O_3$ (WA-х) (где х – номинальное содержание модификатора в носителях, мас.%) готовили методом смешения пасты псевдобемита (ЗАО «Промышленные катализаторы»), пептизированной 65 %-ной азотной кислотой (модуль пептизации 0,05 моль/моль), с кристаллической ортоборной кислотой, концентрированной ортофосфорной кислотой (85 мас.%), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot xH_2O$ и $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot yH_2O$, соответственно. Полученные пасты высушивали при 120 °С и прокаливали в течение 16 часов. Температура прокаливания подбиралась отдельно для каждого типа носителя. В качестве образцов сравнения использовали чистый оксид алюминия с различной температурой прокаливания – 500 °С (A*), 600 °С (A) и 750 °С (A**).

Катализаторы гидроизомеризации получали пропиткой фракции носителей с размером частиц 0,2-0,5 мм раствором H_2PtCl_6 по влагоемкости с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 500 °С в течение 3 часов. Содержание платины во всех приготовленных образцах было одинаковым и составляло 0,3 мас.%.

Химический состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) на спектрометре Varian 710ES «Agilent Technologies»¹. Текстульные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP 2020 «Micromeritics»¹. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре D8 Advance¹. Состояние бора, алюминия и фосфора в носителях исследовали методом твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ²⁷Al, ¹¹B, ³¹P с помощью спектрометра «Avance-400» фирмы «Bruker» с многоядерным датчиком SB4¹. Структуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2100 “JEOL”¹ с приставкой для

картирования по химическим элементам INCA 250 «Oxford Instruments»¹. Кислотность поверхности носителей определяли методами температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃) и инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) на анализаторе AutoChem-2920 «Micromeritics»¹ и ИК-Фурье спектрометре IR Prestige-21 «Shimadzu»¹, соответственно.

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке проточного типа в реакторе с неподвижным слоем. Перед каждым экспериментом катализаторы восстанавливали в течение 1 часа в токе водорода при 400 °С. Гидроизомеризацию модельной смеси гептан-бензол (80 мас.% C₇H₁₆ и 20 мас.% C₆H₆) вели при температурах 300-400 °С, давлении 1,5 МПа, мольном отношении водород : сырье равном 5 и массовой скорости подачи жидкого сырья (МСПС) 3 ч⁻¹. Превращение бензолсодержащей фракции риформата н.к. -85 °С с содержанием бензола 19,3 мас.% осуществляли при 300-375 °С, 1,5-3 МПа, МСПС 0,5-3 ч⁻¹ и мольном отношении водород : сырье равном 5.

Третья глава посвящена исследованию влияния химического состава и температуры формирования носителей В₂О₃-Аl₂О₃, Р₂О₅-Аl₂О₃, МоО₃-Аl₂О₃ и WО₃-Аl₂О₃ на их физико-химические свойства.

Химический состав и текстура носителей

Согласно данным АЭС-ИСП, представленным в таблице 1, для синтезированных образцов разница между фактическим и номинальным (предварительно рассчитанным в ходе синтеза) химическим составом не превышает 13 отн.%.

Таблица 1 – Химический состав и текстурные свойства носителей

Образец	Содержание ЭхОу, %	Текстурные характеристики			Образец	Содержание ЭхОу, %	Текстурные характеристики		
		S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{ср} , нм			S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{ср} , нм
А*	0	234	0,40	6,8	А**	0	147	0,39	10,7
МоА-5	5,4	270	0,46	6,8	WA-5	5,5	163	0,39	9,7
МоА-10	10,8	275	0,41	6,0	WA-10	10,5	169	0,39	9,3
МоА-15	15,8	263	0,36	5,5	WA-15	16,3	165	0,37	8,9
МоА-20	22,1	249	0,34	5,5	WA-20	21,2	159	0,35	8,9
МоА-25	27,2	231	0,29	5,0	WA-25	25,9	152	0,30	7,9
МоА-30	32,3	188	0,26	5,5	WA-30	30,3	131	0,26	7,9
А	0	190	0,44	9,4	А	0	190	0,44	9,4
РА-1	1	205	0,44	8,5	ВА-1	0,9	229	0,46	8
РА-3	3,1	221	0,46	8,3	ВА-3	2,7	265	0,46	6,9
РА-5	5	225	0,47	8,4	ВА-5	4,4	281	0,46	6,5
РА-10	10,1	198	0,54	10,8	ВА-10	9,3	287	0,46	6,4
РА-15	13,5	169	0,57	13,4	ВА-15	13,9	243	0,41	6,8
РА-20	18,7	138	0,54	15,6	ВА-20	17,3	204	0,38	7,4
РА-30	28	86	0,19	9,1	ВА-30	27,5	128	0,28	8,6

Примечание - ЭхОу обозначает модификаторы МоО₃, Р₂О₅, В₂О₃, WО₃.

По данным адсорбции азота при минус 196 °С все исследуемые образцы носителей являются мезопористыми материалами. Кривая распределения пор по размерам (КРПР) для

¹ Приборы Омского регионального ЦКП СО РАН.

немодифицированного оксида алюминия имеет широкое бимодальное распределение в области диаметров мезопор от 3 до 40 нм с максимумами в интервале 3-12 нм. Увеличение температуры прокаливания Al_2O_3 с 500 до 750 °С приводит к смещению максимумов, характерных для средних диаметров пор, в область более крупных пор на КРПР.

Природа и содержание используемых для приготовления носителей модификаторов оказывают сильное влияние на распределение пор по размерам, а также удельную поверхность и объем пор в готовых образцах. При введении в оксид алюминия до 10 мас.% V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 на КРПР наблюдается смещение максимумов пиков из области 3-12 нм в сторону более узких мезопор с преимущественным сохранением бимодального характера распределения. Максимумы средних диаметров пор на кривых КРПР для образца ВА-10 соответствуют 3,7 и 6,4 нм, для МоА-10 – это 3 и 5,5 нм, в то время как для WA-10 первый максимум находится в интервале 4,8-5,5 нм, а второй в виде плеча около 7,6 нм. Отметим, что в отличие от вышеописанных систем, только модифицирование оксидом фосфора от 10 до 20 мас.% приводит к появлению макропор в образцах, о чем свидетельствует снижение интенсивности, уширение и смещение в область пор от 5-12 нм (А) до 5-70 нм (РА-20) второго максимума на КРПР. Дальнейшее повышение содержания V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , P_2O_5 до 30 мас.% приводит к снижению величины адсорбции модифицированных систем за счет уменьшения общего количества мезопор, а также макропор, в случае с РА.

Зависимости удельной поверхности от содержания модификаторов имеют экстремальный характер с максимумами в районе 5-10 мас.% (табл. 1). Наибольший эффект достигается при введении V_2O_5 – $S_{уд}$ возрастает на 50 отн.% по сравнению с чистым оксидом алюминия, в то время как использование других модификаторов увеличивает удельную поверхность в среднем на 15-18 отн.%. Все образцы, содержащие 10 мас.% модифицирующих оксидов, имеют объем пор близкий к таковому для немодифицированного оксида алюминия. При содержаниях модификатора больше этого количества наблюдается снижение удельной поверхности и объема пор, что может быть связано с образованием отдельных фаз модификатора, или продуктов его взаимодействия с оксидом алюминия в поровом пространстве.

Структура носителей и катализаторов

Из дифрактограмм на рисунке 1 видно, что не модифицированные образцы (А*, А, А**), прокаленные в диапазоне температур 500-750 °С, представляют собой хорошо окристаллизованный $\gamma-Al_2O_3$. Введение любого из модификаторов на уровне 10-30 мас.% приводит к снижению интегральной интенсивности и уширению рефлексов $\gamma-Al_2O_3$.

Факт взаимодействия исходного псевдобемита с ортофосфорной кислотой и парамолибдатом аммония подтверждается наличием на дифрактограммах систем РА и МоА с содержанием модификаторов на уровне 20-30 мас.% рефлексов окристаллизованных фаз $AlPO_4$ (β -тридимита и β -кристобалита) и фазы $Al_2(MoO_4)_3$. На дифрактограмме WA-30 наблюдается лишь слабоинтенсивный рефлекс, относящийся к фазе не связанного с оксидом алюминия моноклинного WO_3 , из чего следует, что взаимодействие компонентов $WO_3-Al_2O_3$ в процессе формирования выражено слабее, чем для алюмомолибдатной и алюмофосфатной систем. Введение данных модификаторов незначительно влияет на кристалличность исходного $\gamma-Al_2O_3$, так как не вызывает существенного снижения среднего размера его кристаллитов по области когерентного рассеяния (ОКР).

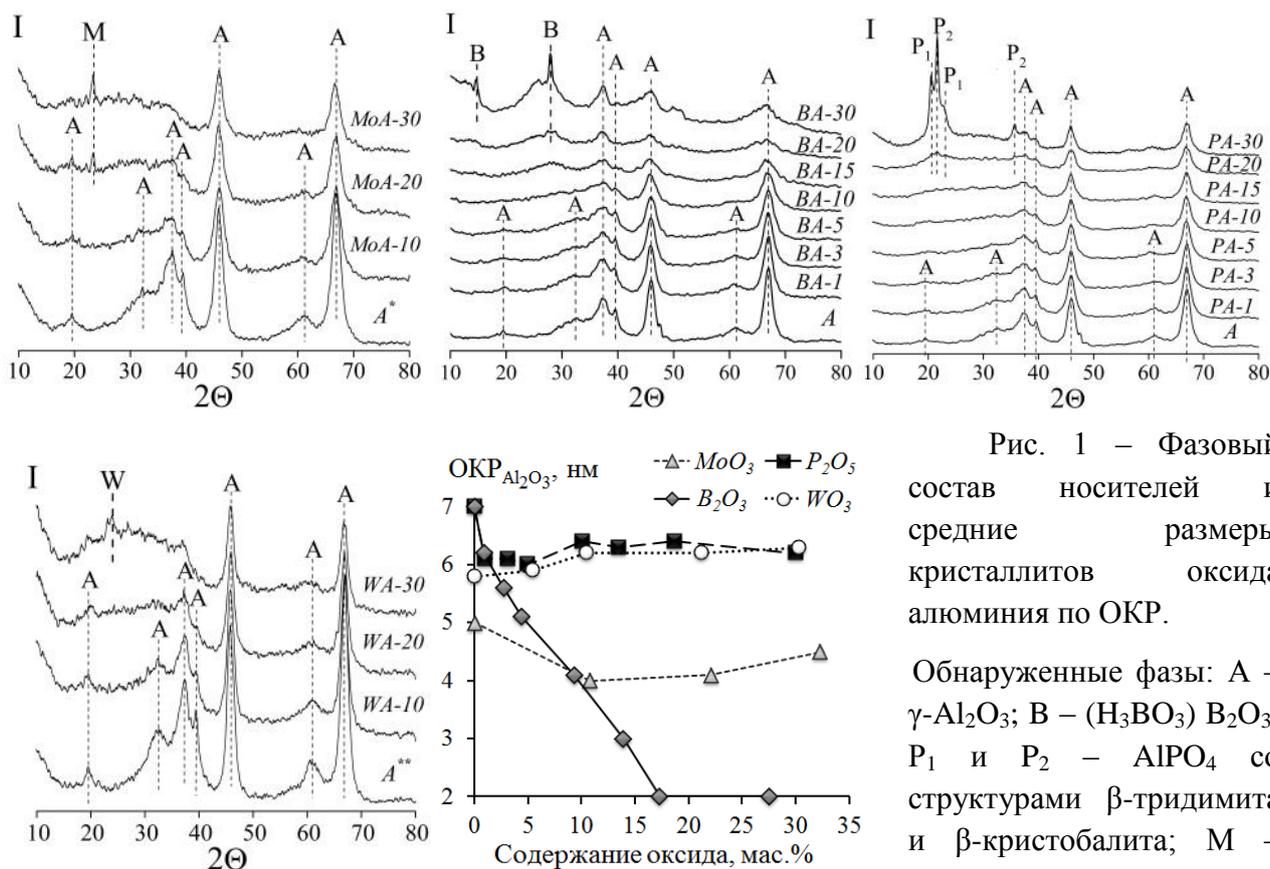


Рис. 1 – Фазовый состав носителей и средние размеры кристаллитов оксида алюминия по ОКР.

Обнаруженные фазы: А – γ - Al_2O_3 ; В – $(H_3BO_3) B_2O_3$; P_1 и P_2 – $AlPO_4$ со структурами β -тридимита и β -кристобалита; М – $Al_2(MoO_4)_3$; W – WO_3 .

На дифрактограммах алюмоборатных систем с ростом содержания модификатора до 20-30 мас.% происходит значительное уменьшение интегральной интенсивности характерных для γ - Al_2O_3 рефлексов, а также снижение среднего размера кристаллитов последнего с 7 до 2 нм (по ОКР), что свидетельствует о появлении в образцах ВА-20 и ВА-30 рентгеноаморфной фазы (предположительно высокодисперсных алюмоборатов). На дифрактограмме образца ВА-30 также присутствуют рефлексы от фазы свободного B_2O_3 .

Исследование методом ПЭМ-ВР структуры и морфологии платиновых катализаторов на основе носителей с высоким содержанием модифицирующих оксидов (МоА-20, РА-20, ВА-30 и WA-25) показало, что все образцы состоят из первичных частиц, объединенных в агрегаты произвольной (рис. 2 а) и игольчатой формы (рис. 2 б).

Размеры агрегатов различной формы находятся в зависимости от природы и содержания модификаторов:

- длина игольчатых агрегатов увеличивается в ряду Pt/РА, Pt/МоА, Pt/WА, Pt/ВА и соответствует значениям 20-80 нм, 40-90 нм, 40-110 нм, 80-120 нм;
- толщина игольчатых агрегатов растет в ряду Pt/РА, Pt/WА, Pt/МоА, Pt/ВА (2-6 нм, 4-5 нм, 9-13 нм, 10-20 нм, соответственно);
- размеры агрегатов произвольной формы увеличиваются в ряду Pt/МоА, Pt/WА, Pt/ВА, Pt/РА и изменяются в диапазонах 6-10 нм, 9-25 нм, 10-30 нм и 5-35 нм.

На снимках ПЭМ высокого разрешения всех без исключения носителей найдены области, где присутствуют кристаллиты γ - Al_2O_3 , причем только для образцов Pt/МоА-20, Pt/WА-25 видна кристаллическая решетка оксида алюминия, что, в соответствии с результатами РФА, говорит о слабом влиянии MoO_3 и WO_3 на кристаллизацию псевдобемита при прокаливании. Рентгеновское картирование и полуколичественный EDX-

анализ показали, что Mo, P, W, Al и O равномерно распределены в объеме образцов Pt/MoA-20, Pt/PA-20 и Pt/WA-25, поэтому обнаружить отдельные участки, соответствующие фазам $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, WO_3 , AlPO_4 , присутствие которых в образцах подтверждено методом РФА, не удалось.

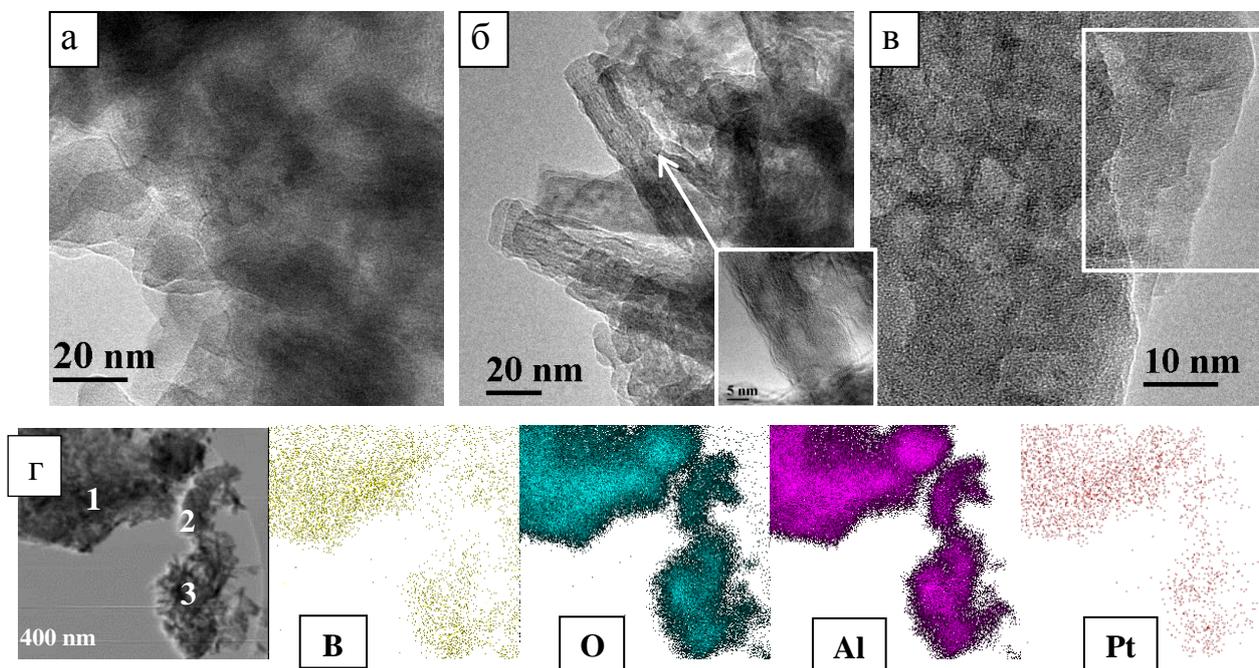


Рис. 2 – ПЭМ-изображения морфологии катализаторов на примере Pt/WA-30 с частицами произвольной (а) и игольчатой (б) формы и областями кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в), а также рентгеновские карты распределения элементов: В, О, Al, Pt (г).

Для катализатора Pt/WA-30 найдены участки (№ 1, 2, 3 на рис. 2 г), с неравномерным распределением бора. На участке 1 присутствуют аморфные частицы произвольной формы, в которых содержание бора и алюминия близко к значению, рассчитанному по стехиометрии. При этом на участках 2 и 3 (с игольчатыми частицами) содержание бора снижено до 0,7-2,3 мас.%. Таким образом, игольчатые частицы системы Pt/WA-30 состоят из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а агрегаты произвольной формы, вероятнее всего, представляют собой аморфные алюмобораты, смесь аморфных оксидов алюминия и бора.

На снимках ПЭМ всех катализаторов присутствуют высокодисперсные контрастные частицы темного цвета с размерами от 0,5 до 2-2,6 нм. На снимках образцов Pt/PA и Pt/MoA они объединены в крупные агломераты с размерами от 2,5-8,5 до 10-15 нм, поэтому для этих систем удалось достоверно установить, что частицы темного цвета представляют собой платину. Наличие крупных агломератов платиновых частиц свидетельствует о слабом взаимодействии Pt с поверхностью алюмофосфатного и алюмомолибдатного носителей. Отметим, что во всех нанесенных катализаторах присутствие платины подтверждается данными рентгеновского картирования и EDX-анализа, согласно которым содержание платины для различных участков поверхности варьируется в пределах от 0,2-0,3 до 1,1 мас.%.

Для изучения локального окружения атомов алюминия, бора и фосфора в структуре анион-модифицированных носителей применяли метод твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{27}Al , ^{11}B , ^{31}P с вращением под «магическим» углом. Относительные содержания атомов Al, B и P с различной пространственной координацией приведены в таблице 2.

Табличные данные получены при расчете интегральных интенсивностей линий соответствующих структурных групп по их ЯМР спектрам.

В образцах чистых оксидов алюминия (A^* , A , A^{**}), а также с добавками модификаторов, атомы алюминия существуют в октаэдрическом (Al_6)² и тетраэдрическом (Al_4) окружении атомов кислорода, о чем свидетельствуют сигналы ~ 10 и ~ 70 м.д. в спектрах ^{27}Al ЯМР. Соотношение данных форм Al изменяется в зависимости от природы и количества введенного модификатора. Исключением являются алюмовольфраматные системы, для которых содержание Al_6 и Al_4 (см. табл. 2) остается практически постоянным на уровне 70 и 30 отн. %.

Снижение доли окта- и тетраэдрического атомов алюминия до 66 и 29 отн. % характерно для алюмомолибдатов с высоким содержанием оксида молибдена (20-30 мас. %) и связано с формированием фазы массивного $Al_2(MoO_4)_3$, что подтверждается присутствием малоинтенсивного пика около минус (10÷12) м.д. в спектрах ^{27}Al ЯМР. Наличие $Al_2(MoO_4)_3$ в образцах МоА-20 и МоА-30 также подтверждено методом РФА.

Таблица 2 – Влияние содержания модифицирующих оксидов на пространственную координацию атомов Al , V и P в структуре носителей

Образец	Отн. содержание, %			Образец	Отн. содержание, %				
	Al_{Mo}	Al_6	Al_4		Al_6	Al_5	Al_4	V_3	V_4
A^*	-	70	30	A	72	-	28	-	-
МоА-5	-	72	28	ВА-5	74	-	26	61	39
МоА-10	-	72	28	ВА-10	80	-	20	51	49
МоА-20	4	67	29	ВА-15	80	3	17	36	64
МоА-25	4	67	29	ВА-20	85	4	11	42	58
МоА-30	5	66	29	ВА-30	82	6	12	40	60
Образец	Отн. содержание, %		Образец	Отн. содержание, %					
	Al_6	Al_4		Al_6	Al_P	Al_4	P_4	P_{Al}	
A^{**}	70	30	A	72	-	28	-	-	
WA-5	72	28	РА-5	75	-	25	51	49	
WA-10	70	30	РА-10	70	-	30	46	54	
WA-15	69	31	РА-15	75	4	21	32	68	
WA-20	70	30	РА-20	70	12	18	17	83	
WA-30	70	30	РА-30	42	40	18	5	95	

Примечания:

- 1 – Al_6 , Al_5 , Al_4 – атомы Al в окта-, пента- и тетраэдрической координации атомов O ;
- 2 – Al_{Mo} и Al_P – атомы Al в структуре $Al_2(MoO_4)_3$ и $AlPO_4$, соответственно;
- 3 – V_3 и V_4 – атомы V в тригональной и тетраэдрической координации атомов O ;
- 4 – P_4 , P_{Al} – тетраэдрически координированные кислородом атомы P в виде свободных фрагментов PO_4 и в структуре алюмофосфатов.

Введение V_2O_5 в алюмооксидную систему приводит к увеличению соотношения Al_6/Al_4 от 72:28 до 85:12. В спектрах ^{27}Al ЯМР образцов с большим содержанием модификатора (ВА-15÷ВА-30) появляется сигнал ~ 37 м.д., который относится либо к

² Al_6 – это атом алюминия, который непосредственно связан с 6 атомами O , а в состав его второй координационной сферы входят другие атомы Al , в итоге формируется фрагмент типа $Al(OAl)_6$.

пентакоординированному атому алюминия (Al_5), либо к Al_4 , связанному с кислородсодержащими боратными группами. Исходя из вышеприведенных данных, объяснить снижение доли тетраэдрического алюминия можно как частичным переходом Al_4 в состояние Al_5 , так и встраиванием боратных групп во вторую координационную сферу Al_4 с образованием структур типа $Al(OAl)_{4-x}(OB)_x$ ($x = 1-4$), сигнал от которых смещается в ту же область (м.д.) ЯМР спектра, что и Al_5 .

В структуре алюмоборатных носителей атомы бора находятся в тригональном (16-19 м.д.) и тетраэдрическом (3 м.д.) окружении атомов кислорода, согласно ^{11}B ЯМР спектрам. В диапазоне содержаний B_2O_3 от 1 до 15 мас.% соотношение B_3 к B_4 падает с 61:39 до 36:64, при этом дальнейшее введение модификатора мало влияет на координационное состояние бора. Вероятной причиной того, что доля атомов бора в тетраэдрической координации перестает расти, является образование и накопление в образцах ВА свободного оксида бора, который, согласно литературе, состоит из фрагментов BO_3 и шестичленных бороксольных колец.

Таким образом, ЯМР исследование алюмоборатных систем показывает, что смешение псевдобемита с ортоборной кислотой приводит к взаимодействию боратных фрагментов между собой, а также с решеткой образуемого при прокаливании оксида алюминия, изменяя локальную структуру последнего в объеме и на поверхности.

Ортофосфорная кислота, среди используемых модификаторов, оказывает наибольшее влияние на координацию атомов алюминия в структуре образцов РА, получаемых смешением.

При добавлении 15-30 мас.% модификатора происходит перестройка структуры формируемых носителей РА за счет снижения в них доли окта- и тетраэдрического алюминия, т.е. групп типа $Al(OAl)_6$ и $Al(OAl)_4$, и одновременного повышения доли алюмофосфатных фрагментов. Последние представляют собой структуры $Al(OAl)_{6-x}(OP)_x$ и $Al(OAl)_{4-y}(OP)_y$, где центральными являются атомы окта- и тетраэдрического алюминия, у которых во второй координационной сфере атомы алюминия частично или полностью заменены атомами фосфора. Числовые значения x могут варьироваться в пределах от 1 до 6, а y – от 1 до 4, соответственно.

Так, в образцах РА-15÷РА-30 доля $Al(OP)_4$ (~ 44 м.д. в спектрах ^{27}Al ЯМР) увеличивается с 4 до 40 отн.%, что может быть связано с образованием алюмофосфатов различной степени окристаллизованности, например, $AlPO_4$ со структурой кристобалита. При переходе от образца РА-15 к РА-30 снижается доля октаэдрического алюминия, вследствие его перестройки в структуры типа $Al(OP)_4$ и $Al(OAl)_{4-y}(OP)_y$, а также $Al(OP)_6$. Химические сдвиги $Al(OP)_6$ находятся в диапазоне от минус 11 до минус 22 м.д.

ЯМР исследование образцов также показало, что в структуре носителей РА с содержанием P_2O_5 до 5 мас.% тетраэдрически окруженные кислородом атомы фосфора располагаются преимущественно на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ в виде фрагментов типа PO_4 , $P(OP)_2(O)_2$ (от 11 до минус 5 м.д.) и $P(O)_3(OAl)$ (от минус 7 до минус 10 м.д.). По мере увеличения содержания модификатора с 5 до 20-30 мас.% происходит перестройка структуры носителей, так что атомы фосфора начинают встраиваться в объем формируемой при прокаливании фазы $\gamma-Al_2O_3$. Таким образом, в носителе РА-30 содержится 95 отн.% тетраэдрического атома фосфора, связанного с различным числом атомов алюминия, при этом большая часть данных атомов фосфора представлена фрагментами $P(OAl)_4$ (от минус

25 до минус 29 м.д). Последнее говорит о формировании в объеме носителя фазы алюмофосфата ($AlPO_4$) со структурой кристобалита, что подтверждается данными РФА.

Кислотные свойства носителей

Таблица 3 – Кислотные свойства носителей по данным ТПД аммиака

Образец	Число центров, мкмоль/г		всего
	$T_{\text{десорб NH}_3}, ^\circ\text{C}$		
	150-350	350-550	
A*	246	197	443
MoA-5	214	136	350
MoA-10	297	186	483
MoA-20	331	180	511
MoA-30	370	177	547
A	174	110	284
PA-5	217	137	354
PA-10	226	130	356
PA-20	236	120	356
PA-30	189	119	308
A	174	110	284
BA-5	170	172	342
BA-10	275	178	453
BA-20	258	150	408
BA-30	243	106	349
A**	159	101	260
WA-5	172	124	296
WA-10	205	129	334
WA-20	223	116	339
WA-30	191	119	310

ТПД профили аммиака на рисунке 3 показывают, что образцы сравнения (A^* , A , A^{**}), прокаленные при температурах 500-750 $^\circ\text{C}$, а также анион-модифицированные системы имеют широкое распределение кислотных центров по силе. Данные центры дифференцированы на слабые, средние (с температурой десорбции аммиака 150-350 $^\circ\text{C}$) и сильные (с температурой десорбции аммиака 350-550 $^\circ\text{C}$).

Как видно из таблицы 3 и рисунка 3, с ростом температуры прокаливания чистого оксида алюминия от 500 до 750 $^\circ\text{C}$ уменьшается общее число кислотных центров образцов сравнения A^* , A и A^{**} (от 443 до 260 мкмоль/г), что может быть связано со снижением количества гидроксильных групп и дефектности решетки по мере кристаллизации при прокаливании. Данная тенденция характерна и для модифицированных носителей с одинаковым содержанием B_2O_3 , P_2O_5 , MoO_3 и WO_3 .

Внутри каждой серии модифицированных носителей уровень кислотности определяется количеством введенного модификатора.

Зависимость общего количества кислотных центров от содержания WO_3 , B_2O_3 , P_2O_5 в составе носителей имеет экстремальный характер. Соответствующие максимумы достигаются на образцах WA-20, BA-15, PA-10.

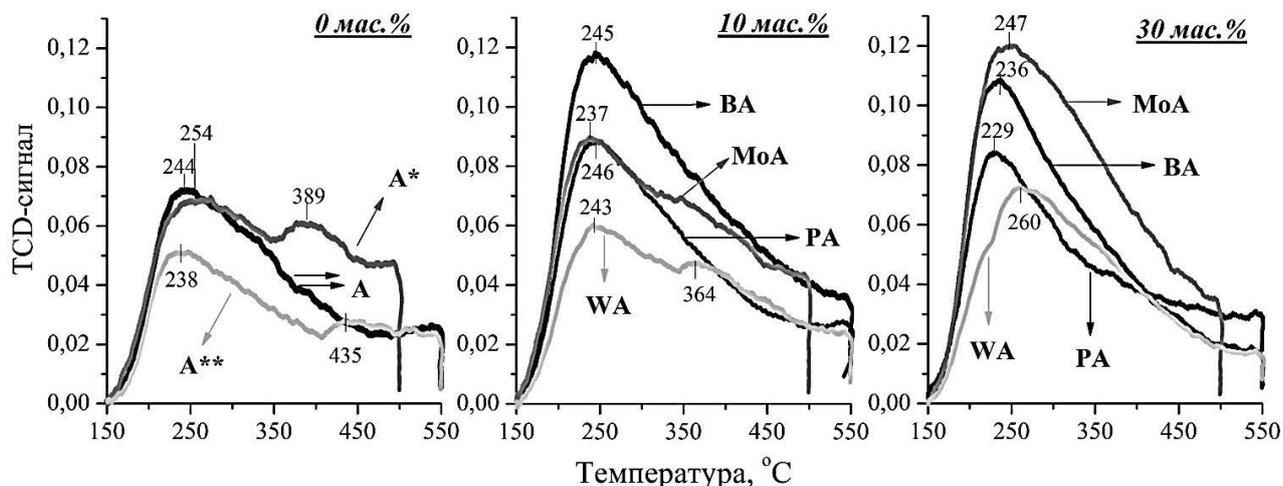


Рис. 3 – Профили ТПД аммиака для алюмооксидных носителей с содержанием модифицирующих оксидов: 0, 10 и 30 мас.%.

Общее количество кислотных центров алюмомолибдатных носителей растет прямо пропорционально содержанию MoO_3 и достигает максимума на образце МоА-30, для которого значение кислотности лишь на 23 отн.% выше, чем для не модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В то же время для образца ВА-15 (с максимальным количеством кислотных центров из алюмоборатной серии) значение кислотности на 60 отн.% выше, чем у исходного оксида алюминия.

Таким образом, наибольший прирост кислотности при введении одинакового количества модификатора наблюдается в ряду МоА, РА, WA, ВА, причем для исследуемых систем наблюдается увеличение доли слабых и средних центров (рис.3 и табл.3).

Поскольку метод ТПД аммиака позволяет оценить лишь общее число кислотных центров, условно разделяя последние по их силе, и не дает возможности дифференцировать центры по принадлежности к Бренstedовским (БКЦ) или Льюисовским (ЛКЦ), образцы носителей были дополнительно исследованы методом ИК-спектроскопии.

Исследование гидроксильного покрова немодифицированного оксида алюминия (образец А) (рис. 4А) показало, что на его поверхности присутствует четыре типа гидроксильных групп, которым соответствуют полосы поглощения (п.п.) при 3679, 3730 и 3774 и 3794 см^{-1} . Первые две полосы соответствуют мостиковым ОН-группам, которые находятся в ассиметричном ($\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_4$)³ и симметричном ($\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_6$) окружении атомов алюминия. По литературе группам $\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_4$ и $\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_6$ приписывают кислотные и нейтральные свойства, соответственно. При этом полосы при 3774 и 3794 см^{-1} соответствуют терминальным ОН-группам алюминия типа $\text{Al}_6\text{-O(H)}$ и $\text{Al}_4\text{-O(H)}$ и обладают основными свойствами. В ИК – спектрах всех без исключения систем присутствует широкая полоса с максимумом 3592 см^{-1} , свидетельствующая о наличии водородно – связанных ОН – групп поверхности.

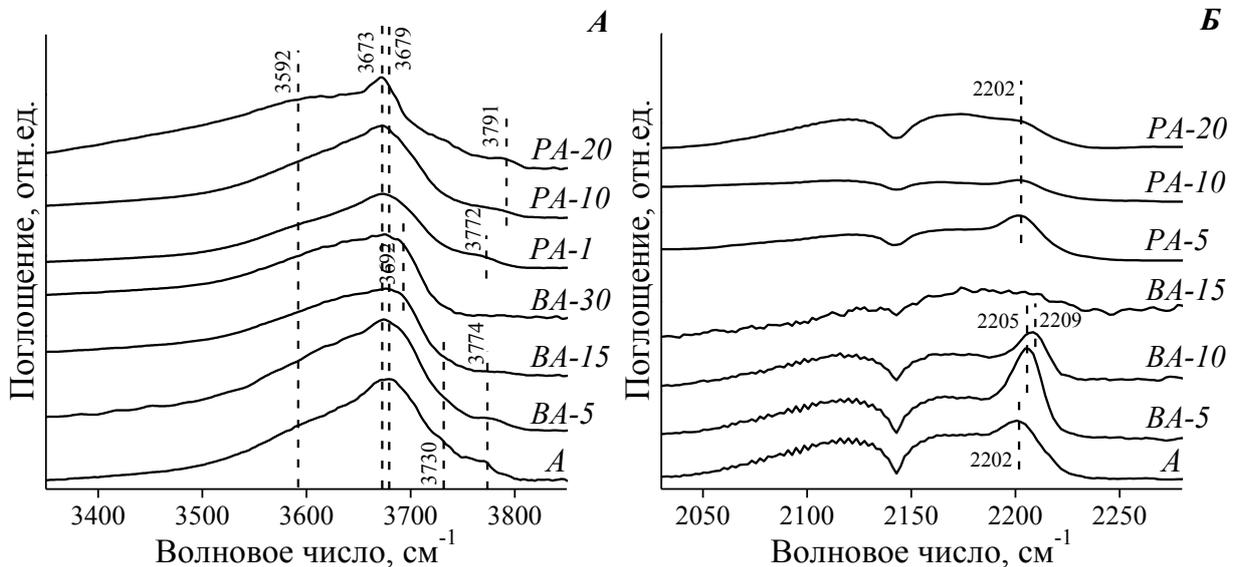


Рис. 4 – ИК-спектры в области поглощения гидроксильных групп (А) и ИК-спектры адсорбированного СО (10 торр, 25 °С) носителей серии ВА и РА.

Введение V_2O_5 в систему ВА на уровне 15 мас.% и выше приводит к исчезновению п.п., характерных для терминальных ОН-групп типа $\text{Al}_6\text{-O(H)}$ и $\text{Al}_4\text{-O(H)}$ и обладающих

³ Al_6 и Al_4 – атомы алюминия в окта- и тетраэдрической координации атомов кислорода.

основными свойствами. Модифицирование оксидом бора также приводит к снижению доли групп $\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_6$ (нейтрального характера) и росту интенсивности полос в районе $3680\text{-}3700\text{ см}^{-1}$, в том числе за счет появления полосы при 3692 см^{-1} , характеризующей связанные с тетраэдрическим атомом бора гидроксильные группы (B-OH), которые определяют формирование Бренstedовской кислотности образцов.

В случае образцов РА, при увеличении содержания P_2O_5 от 10 до 30 мас.% наблюдается смещение максимума п.п. от 3772 см^{-1} в область 3791 см^{-1} , что говорит о появлении на поверхности систем дополнительных терминальных групп $\text{Al}_4\text{-O(H)}$, обладающих основными свойствами. Сужение п.п. $3673\text{-}3679\text{ см}^{-1}$ и рост интенсивности п.п. $3635\text{-}3665\text{ см}^{-1}$ в образцах РА-10 и РА-20 обусловлены появлением терминальных поверхностных групп P-OH , которые характерны для структуры аморфных и кристаллических алюмофосфатов типа AlPO_4 .

После адсорбции CO в ИК-спектрах чистого оксида алюминия и образцов ВА, содержащих от 1 до 10 мас.% B_2O_3 , наблюдаются п.п. с частотами $2204\text{-}2210\text{ см}^{-1}$, соответствующие комплексам CO с ЛКЦ средней силы (рисунок 4 Б). При переходе к образцам с высоким содержанием оксида бора (ВА-15÷ВА-30) данные полосы исчезают. В случае систем РА, модифицирование оксидом фосфора приводит лишь к снижению интенсивности полосы 2202 см^{-1} , свидетельствующей о присутствии на поверхности ЛКЦ средней силы, однако полного исчезновения п.п. не происходит.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии удалось подтвердить информацию о повышении Бренstedовской кислотности на поверхности систем ВА, в том числе за счет появления OH -групп тетраэдрического бора, и снижении Льюисовских центров данных образцов, вплоть до их полного исчезновения при переходе к образцу ВА-15. Кислотность алюмофосфатов определяется присутствием на их поверхности ЛКЦ, а также ассиметричных гидроксильных групп $\text{Al}_6\text{-O(H)-Al}_4$, имеющих кислотные свойства. Однако модифицирование оксидом фосфора также приводит к появлению на поверхности систем дополнительных групп основного характера $\text{Al}_4\text{-O(H)}$.

Четвертая глава посвящена изучению зависимости активности катализаторов $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол и реального сырья от химического состава и температуры формирования носителей, а также условий проведения процесса.

Испытания катализаторов на основе анион-модифицированных носителей в процессе гидроизомеризации смеси гептан-бензол

На всех исследуемых катализаторах в интервале температур $300\text{-}325\text{ °C}$ при давлении 1,5 МПа и МСПС 3 ч^{-1} наблюдается полное удаление бензола из продуктов гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол. Повышение температуры реакции до 350 °C , при том же давлении и скорости подачи сырья, приводит к незначительному снижению степени превращения бензола ($X_{\text{C}_6\text{H}_6}$) что, связано с термодинамическими ограничениями протекания реакции гидрирования бензола до циклогексана в данных условиях.

Степень превращения гептана ($X_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$) на всех системах растет с повышением температуры, достигая максимальных значений при 350 °C . При этом на степень превращения гептана, также как и на выход продуктов гидроизомеризации существенное

влияние оказывают природа и содержание модификатора в образцах, согласно данным на рисунке 5.

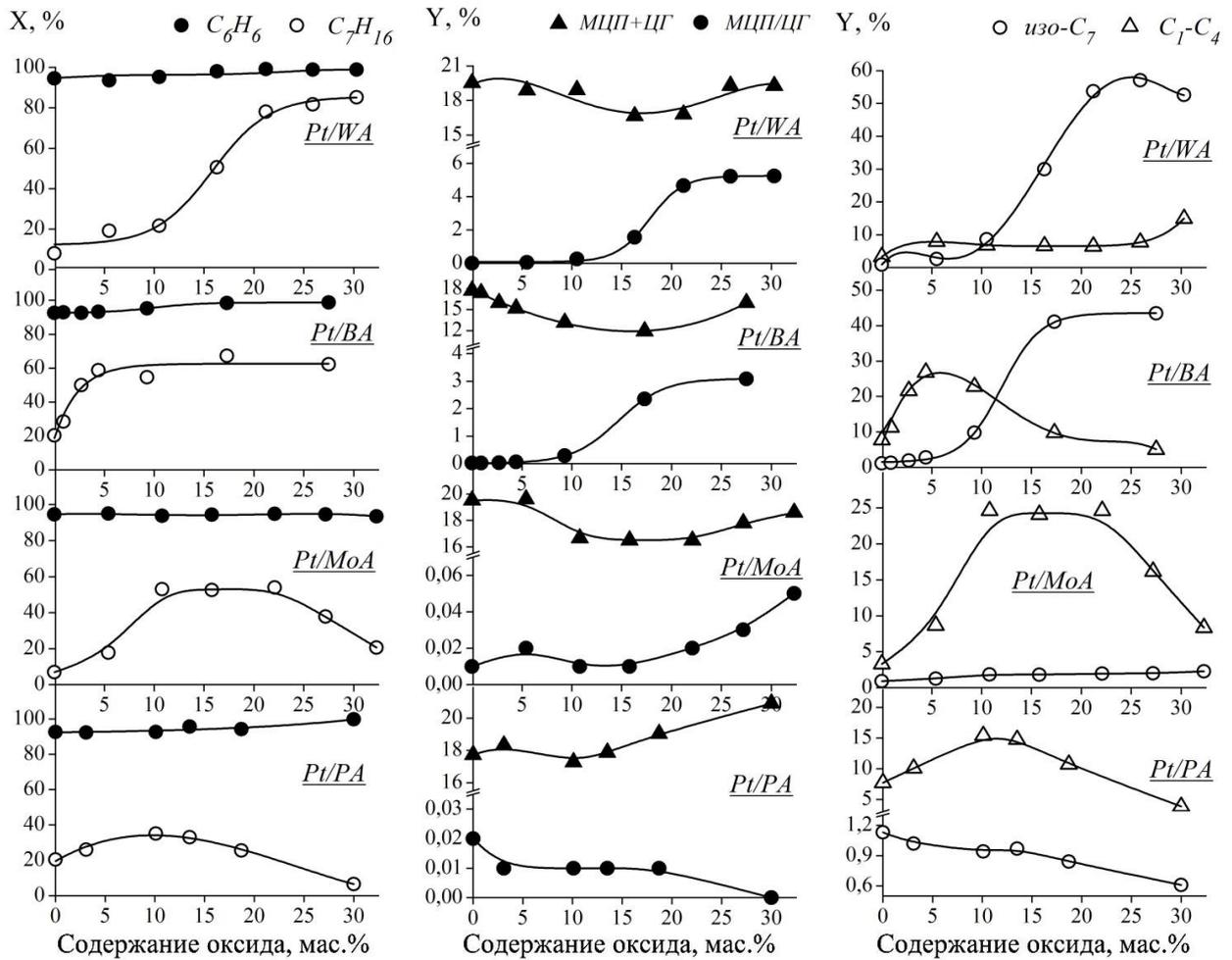


Рис. 5 – Влияние содержания модифицирующих оксидов в составе катализаторов на степень превращения бензола и гептана (X, %), выход (Y, %) целевых и побочных продуктов и соотношение МЦП/ЦГ при 1,5 МПа, 350 °С и МСПС 3 ч⁻¹.

Для алюмовольфраматной системы степень превращения гептана повышается по мере роста содержания WO_3 , достигая максимального значения (84 %) на образце Pt/WA-30. В системе Pt/BA показатель $X_{C_7H_{16}}$ резко увеличивается в области малых содержаний оксида бора (1-5 мас.%) от 21 до 58 %, а дальнейшее введение B_2O_3 вплоть до 30 мас.% приводит к незначительному увеличению степени превращения до 62 %. Зависимость $X_{C_7H_{16}}$ от количества введенного модификатора на образцах серий Pt/MoA и Pt/PA имеет экстремальный характер. Максимальные значения степени превращения гептана наблюдаются на образцах Pt/MoA-20 и Pt/PA-10 и составляют 54 и 35 %, соответственно.

Эффективность катализаторов оценивалась нами по выходу и селективности образования целевых продуктов гидроизомеризации – МЦП, изоалканов C_7 (изо- C_7). Важным условием при выборе оптимального состава катализатора являлось обеспечение минимального выхода побочных газообразных углеводородов C_1-C_4 . Поскольку выходы целевых компонентов достигают максимума при 350 °С, сравнение показателей процесса проводилось именно при этой температуре.

На немодифицированных алюмооксидных катализаторах основным продуктом превращения бензола является циклогексан, селективность образования которого при 350

°C находится на уровне 87-88 %. Помимо гидрирования бензола на данных катализаторах протекает побочный процесс раскрытия циклов нафтенов C_6 с образованием гексана и метилпентанов с селективностью 8,8-11,7 % и 0,1-1,6 %, соответственно. Гептан на катализаторах Pt/A(A*,A**) превращается в основном за счет протекания гидрокрекинга и гидрогенолиза до алканов с меньшей молекулярной массой, значительная часть которых (48- 60 %) представлена газами C_1-C_4 . Значения выходов целевых продуктов – МЦП и изо- C_7 на немодифицированном катализаторе не превышают 1 %⁴.

При сохранении высоких показателей $X_{C_6H_6}$ и $X_{C_7H_{16}}$, заметную активность в изомеризационных превращениях циклогексана и гептана проявляют катализаторы серии Pt/BA и Pt/WA в области содержаний модификаторов от 10 до 30 мас.%. Максимальные значения выходов целевых МЦП (12,1 и 16,3 %) и изо- C_7 (43,3 и 56,9 %) достигаются на образцах Pt/BA-30 и Pt/WA-25. При этом системы Pt/WA с содержанием WO_3 от 15 до 30 мас.% проявляют более высокую активность в реакциях гидрогенолиза и гидрокрекинга.

В отличие от вышеописанных систем, практически все образцы из серий Pt/PA и Pt/MoA имеют слабую активность в изомеризационных превращениях гептана и циклогексана. Максимальные выходы МЦП и изо- C_7 на системах Pt/MoA не превышают 1 и 2,4 %, в то время как выходы целевых продуктов на образцах Pt/PA и вовсе в 2-3 раза ниже, чем у платиновых катализаторов на основе чистого оксида алюминия. Таким образом, модифицирование оксидами фосфора и молибдена приводит преимущественно к интенсификации побочных реакций раскрытия циклов нафтенов C_6 до н-гексана и метилпентанов, а также гидрокрекинга гептана до газообразных C_1-C_4 и низкомолекулярных алканов C_5-C_6 .

На примере алюмооборатных систем, в данной работе мы также оценивали влияние способа приготовления носителей на активность полученных катализаторов в процессе гидроизомеризации смеси гептан-бензол. Исследуемые носители $BA_{ж}$ и BA были получены смешением псевдобемита с ортоборной кислотой, используемой в виде раствора и исходного кристаллического порошка, соответственно. Содержание B_2O_3 в обоих носителях было примерно одинаковым и изменялось в диапазоне от 0,9 до 31,4 мас.%. Носители были прокалены в одинаковых условиях при температуре 600 °C в течение 16 ч, а бифункциональные катализаторы на их основе содержали по 0,3 мас.% Pt.

Установлено, что алюмообораты, приготовленные по разным методикам, проявляют одинаковую активность в превращении бензола. В отношении гептана их активность несколько отличается при высоких содержаниях оксида бора. Выход изо- C_7 на образце Pt/ $BA_{ж}$ -30 примерно на 9 % выше, чем на Pt/BA-30. Причина более высокой активности образца Pt/ $BA_{ж}$ в изомеризации гептана, вероятнее всего, заключается в большем фактическом содержании модификатора, а не в способе приготовления. Так, $BA_{ж}$ -30 содержит на 3 мас.% больше оксида бора, чем BA-30.

Таким образом, предлагаемая в работе методика синтеза анион-модифицированных алюмооксидных систем (без предварительного растворения кристаллических реагентов или разбавления сильно концентрированных растворов) является эффективной для получения активных кислотных носителей для катализаторов гидроизомеризации, а также менее трудоемкой, чем традиционная.

⁴ Приведенные в работе массовые выходы продуктов далее по тексту будут указаны в % (без сокращения мас.).

Для оценки влияния температуры прокаливания носителей в диапазоне 500-750 °С на активность в процессе гидроизомеризации были выбраны катализаторы Pt/BA-30, Pt/WA-25, Pt/MoA-20, поскольку они обеспечивают в каждой из своих серий максимальные степени превращения бензола и гептана, а также максимальные выходы целевых продуктов. Исследование условий термообработки образцов Pt/PA было не целесообразным из-за их низкой, по сравнению с чистой алюмооксидной системой, изомеризирующей способности.

Результаты испытаний показали, что прокаливание носителя влияет на степень превращения гептана и изомеризирующую способность систем, не изменяя $X_{C_{6H_6}}$. Для алюмомолибденового образца увеличение температуры прокаливания носителя с 500 до 750 °С привело к снижению степени превращения гептана с 53,9 до 18 % и одновременному уменьшению выхода углеводородных газов с 24,6 до 9 %. В случае с Pt/BA-30, оказалось, что оптимальная температура прокаливания составляет 550 °С. Понижение температуры прокаливания носителя WA-25 с 750 до 500 °С привело к снижению степени превращения гептана, а также выходов МЦП с 16,2 до 13,5 % и изомеров гептана с 57,1 до 48,3 %.

В результате проведенных каталитических испытаний были отобраны две наиболее перспективные для дальнейшего исследования на реальном промышленном сырье анион-модифицированные системы – Pt/BA-30 и Pt/WA-25, температура прокаливания которых составляет 550 °С и 750 °С, соответственно.

Испытания катализаторов Pt/WA-25 и Pt/BA-30 в процессе гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформата н.к.-85 °С

Активность катализаторов Pt/WA-25 и Pt/BA-30 в процессе гидроизомеризации промышленной бензолсодержащей фракции риформата н.к.-85 °С (БСФ) изучали при давлении 1,5-3 МПа, температуре 300-375 °С и массовой скорости подачи сырья (МСПС) 0,5-3 ч⁻¹.

В результате испытаний показано, что при температуре 325 °С и МСПС 2 ч⁻¹ происходит полное гидрирование бензола ($X_{C_{6H_6}} > 99$ %) при давлении 1,5 МПа. Выход жидких продуктов (C_{5+}) слабо зависит от давления, и в диапазоне давлений 1,5-3 МПа составляет 96,3-96,7 % для Pt/BA и 94,0-95,4 % для Pt/WA. Во всем исследуемом интервале давлений при температуре 325 °С катализатор Pt/WA характеризуется более интенсивным протеканием реакций раскрытия циклоалкановых колец – суммарное содержание нафтен в продуктах при его использовании составляет 15,3-19,4 %, тогда как в случае Pt/BA этот показатель находится в пределах 20,3- 21,8 %. Глубина изомеризации циклогексановых углеводородов в метилциклопентановые также выше на катализаторе Pt/WA. В его присутствии соотношение алкилциклопентанов и алкилциклогексанов (АЦП/АЦГ) в продуктах слабо зависит от давления и составляет 3,8-4. В случае алюмообратного катализатора этот показатель находится на уровне 1,7-1,8 при 1,5-2 МПа и снижается до 0,8 при 3 МПа. Для обеих систем характерны близкие содержания н-алканов в сырье и продуктах, что указывает на низкую активность катализаторов в изомеризации данных углеводородов. Незначительное превышение содержания изоалканов в продуктах по сравнению с сырьем вызвано скорее протеканием реакции раскрытия АЦП, нежели изомеризацией присутствующих в сырье алканов.

Таким образом, оптимальное давление гидроизомеризации БСФ составляет 2 МПа. При этом давлении содержания МЦП и циклоалканов C_6 в продуктах являются

максимальными для обоих катализаторов, поэтому далее в работе все полученные данные приведены при постоянном давлении 2 МПа.

Как видно из данных, представленных на рисунке 6, степень превращения бензола более 99 % достигается во всем исследуемом диапазоне температур при низких скоростях подачи сырья ($0,5 - 1 \text{ ч}^{-1}$), а также при температурах $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и менее, независимо от значения МСПС. Заметное снижение степени превращения бензола (менее 99 %) наблюдается только на катализаторе Pt/WA в «жестких» условиях процесса – температуре $375 \text{ }^\circ\text{C}$ и МСПС 3 ч^{-1} .

При МСПС 3 ч^{-1} побочные реакции образования газов $\text{C}_1\text{-C}_4$, протекают в незначительной степени. Выход жидких ($\text{Y}_{\text{C}_{5+}}$) продуктов для систем Pt/BA и Pt/WA в таких условиях слабо зависит от температуры процесса и в интервале от 300 до $375 \text{ }^\circ\text{C}$ его значения уменьшаются на 4 и 6 %, соответственно. Снижение массовой скорости подачи сырья от 3 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ приводит к значительному снижению выхода жидких продуктов за счет более интенсивного протекания побочных процессов раскрытия нафтеновых колец и гидрокрекинга/гидрогенолиза.

При использовании Pt/WA, даже при минимальной скорости подачи сырья, выход продуктов линейно снижается с 90,1 до 77,7 % в интервале температур $300\text{--}375 \text{ }^\circ\text{C}$. Тогда как, для образца Pt/BA в данном интервале температур заметное падение выхода жидких продуктов наблюдается уже при значениях МСПС $1\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$ (до 59,7 и 79,7 %, соответственно, при $375 \text{ }^\circ\text{C}$). При МСПС $0,5 \text{ ч}^{-1}$ повышение температуры до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению значения $\text{Y}_{\text{C}_{5+}}$ до 35 %, а до $375 \text{ }^\circ\text{C}$ – к практически полному превращению сырья в углеводородные газы.

Основными критериями эффективности процесса гидроизомеризации БСФ являются выход целевого МЦП ($\text{Y}_{\text{МЦП}}$), а также выход нафтенов C_6 ($\text{Y}_{\text{МЦП+ЦГ}}$), который характеризует селективность процесса по образованию циклоалканов.

Как видно из представленных данных, для алюмооборатной системы при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и МСПС $1\text{--}3 \text{ ч}^{-1}$ общий выход нафтенов C_6 составляет 21,8–22,7 %. Учитывая, что суммарное содержание нафтенов C_6 и бензола в сырье составляло 22,5 %, можно говорить о высокой селективности катализатора Pt/BA в данных условиях – реакция раскрытия цикла подвергаются не более 4 отн.% образующихся нафтенов. Повышение температуры процесса, а также снижение массовой скорости подачи сырья способствует уменьшению выхода нафтенов C_6 . Например, снижение МСПС до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к тому, что в реакции раскрытия цикла вступает более 30 отн.% образующихся нафтенов, а дальнейшее повышение температуры до $325 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к потере более 95 отн.% данного продукта.

Влияние температуры на общий выход нафтенов C_6 для катализатора Pt/WA проявляется в меньшей степени. При массовой скорости подачи сырья 3 ч^{-1} повышение температуры от 300 до $375 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к падению $\text{Y}_{\text{МЦП+ЦГ}}$ с 21,8 до 15,6 % на алюмовольфраматном катализаторе, тогда как при использовании образца Pt/BA этот показатель снижается с 22,5 до 5,6 %. Аналогичная ситуация наблюдается и при других значениях МСПС.

Выход метилциклопентана на обоих катализаторах определяется двумя факторами. С одной стороны, повышение температуры приводит к росту равновесного соотношения МЦП/ЦГ в процессе, и соответствующему увеличению выхода МЦП. С другой стороны, как видно из рисунков 6, при высоких температурах более интенсивно протекают реакции раскрытия циклов, снижающие общий выход нафтенов и МЦП, в частности. В результате

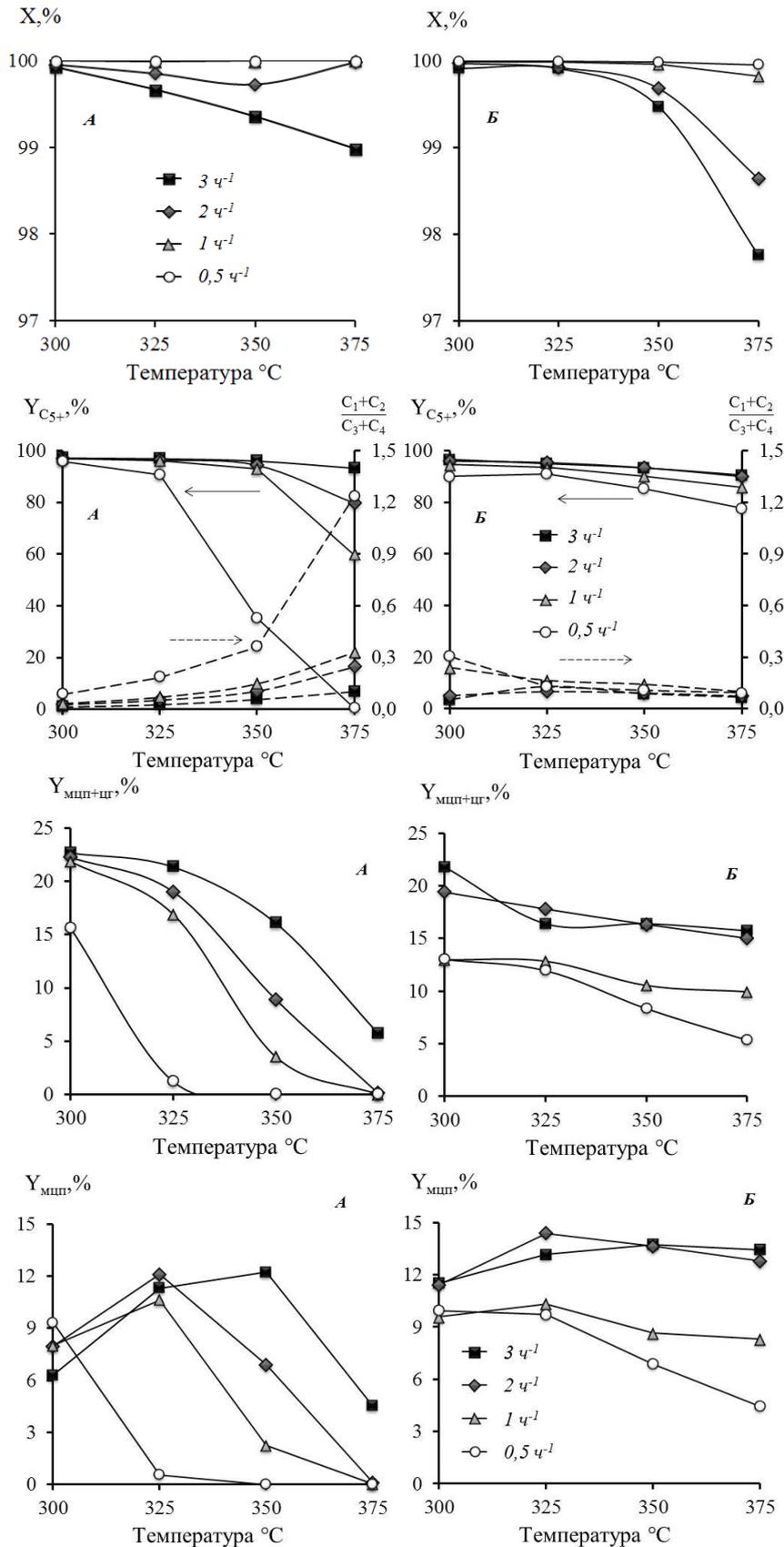


Рис. 6 – Влияние температуры на степень превращения бензола (X , %), выходы МЦП, нафтенос C_6 и жидких продуктов C_{5+} (Y , %), а также на отношение сумм выходов газов (C_1+C_2/C_3+C_4) в процессе гидроизомеризации фракции н.к.-85 °С на катализаторах Pt/BA (А) и Pt/WA (Б) при давлении 2 МПа и МСПС 0,5-3 ч⁻¹.

влияния этих факторов, зависимость $Y_{\text{МЦП}}$ от температуры имеет экстремальный характер на катализаторе Pt/BA. Исключение составляет зависимость, полученная при МСПС 0,5 ч⁻¹, в которой большая часть нафтенос превращается в алканы уже при 325 °С. Максимальное значение выхода МЦП – 12,2 % наблюдается на образце Pt/BA при температуре 325 °С и МСПС 2 ч⁻¹, а также 350 °С и МСПС 3 ч⁻¹. По сравнению с алюмооборатной системой, влияние температуры на активность Pt/WA в реакциях раскрытия циклов выражено слабее. При этом наибольшее значение $Y_{\text{МЦП}}$ составляет 14,4 % и достигается в тех же условиях, что и на катализаторе Pt/BA – при 325 °С и МСПС 2 ч⁻¹.

Отношение суммарных выходов газов C_1-C_2 и C_3-C_4 (C_1+C_2/C_3+C_4) косвенно характеризует соотношение скоростей реакций гидронолиза и гидрокрекинга углеводородов, протекающих на металлических и кислотных центрах

катализаторов, соответственно. Данный показатель практически не зависит, либо имеет тенденцию к снижению с ростом температуры и при использовании системы Pt/WA. В случае алюмообратного образца показатель (C_1+C_2/C_3+C_4) возрастает при повышении температуры тем сильнее, чем меньше значение МСПС. Из этого следует, что на образце Pt/BA, по сравнению с Pt/WA, повышение температуры процесса, также как и снижение скорости подачи сырья приводят к значительному росту доли C_1-C_2 в газообразных продуктах, что связано с увеличением вклада побочных реакций гидрогенолиза.

Использование алюмообратного катализатора позволяет получать продукты с ИОЧ более 75,6 лишь при низком значении МСПС ($0,5-1 \text{ ч}^{-1}$) в сочетании с высокой температурой ($350-375 \text{ }^\circ\text{C}$). При температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ октановое число продуктов гидроизомеризации на 1-2 пункта ниже, чем у исходной бензолсодержащей фракции и при всех значениях массовой скорости подачи сырья снижается с ростом температуры. Таким образом, на катализаторе Pt/BA интенсификация побочных реакций раскрытия цикла с образованием низкооктановых компонентов – нормальных и моно разветвленных алканов – при повышении температуры влияет на октановое число сильнее, чем увеличение глубины протекания целевой реакции изомеризации ЦГ в МЦП.

На катализаторе Pt/WA наблюдается обратная зависимость – октановое число повышается с ростом температуры при всех значениях МСПС. Это обусловлено сравнительно меньшим влиянием температуры на скорость реакций раскрытия циклов на данном катализаторе – высокое содержание метилциклопентанов в продуктах сохраняется даже при температурах 350 и $375 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, в отличие от системы Pt/BA, доля низкооктановых компонентов (*n*-алканов) в продуктовой смеси снижается с ростом температуры процесса, что указывает на заметный вклад реакций изомеризации *n*-алканов в образование продуктов процесса.

Оценка стабильности работы катализаторов в течение 100 ч была проведена при оптимальных условиях: температуре процесса $325 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 2 МПа и МСПС 2 ч^{-1} . Обе исследуемые системы обеспечивают практически полное гидрирование бензола в течение всего эксперимента. При этом выход углеводородов C_{5+} для обоих катализаторов также остается постоянным и составляет 98,5 и 99,7 % для Pt/BA и Pt/WA, соответственно. Выход продуктов гидроизомеризации, полученных на алюмообратном катализаторе практически не изменяется с течением времени. При использовании Pt/BA выход изоалканов составляет около 57 %, нафтеновых углеводородов – 18 %, а соотношение МЦП/ЦГ порядка 2,0–2,3. В случае Pt/WA наблюдается период «разработки» катализатора, который составляет около 20 ч. В течение этого времени суммарный выход нафтенов возрастает с 20 до 28 %, а суммарный выход изоалканов и алканов уменьшается с 80 до 70 %, что связано со снижением интенсивности протекания реакций раскрытия циклов, обусловленного, по всей видимости, дезактивацией наиболее сильных кислотных центров катализатора. В течение последующих 80 ч существенных изменений в составе продуктов не происходит.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что модифицирование оксида алюминия оксидами бора, вольфрама, фосфора и молибдена приводит к увеличению его удельной поверхности и удельного объема пор. Наибольший эффект достигается при введении 5-10 мас.% оксида бора ($S_{\text{уд}}$ увеличивается на 50 отн.%, а $V_{\text{пор}}$ – на 4,5 отн.%).

2. Показано, что введение модификаторов (MoO_3 , P_2O_5 , WO_3 , B_2O_3) в оксид алюминия приводит к росту концентрации слабых кислотных центров и центров средней силы на поверхности формируемых систем, а также увеличению их общей кислотности в ряду $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом, во всех системах с ростом содержания модификатора происходит снижение концентрации кислотных центров Льюиса.

3. По результатам испытаний в процессе гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол установлено, что наибольшие выходы метилциклопентана при минимальном протекании реакций раскрытия циклов обеспечиваются на катализаторах с носителями на основе борат- (27,5 мас.% B_2O_3 , прокаливание при 550 °С) и вольфраматсодержащего оксида алюминия (25,9 мас.% WO_3 , прокаливание при 750 °С).

4. Установлено, что при гидроизомеризации промышленной бензолсодержащей фракции н.к.-85 °С (2 МПа, 325 °С, 2 ч⁻¹) катализаторы Pt/WA-25 и Pt/BA-30 обеспечивают выход жидких продуктов не менее 98 мас.%, с содержанием бензола не более 0,03 мас. % при сохранении октанового числа в течение 100 часов, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промышленному процессу.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ:

1. Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. и др. Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя на свойства платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Том 22. – №6. – С. 553-559.

2. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Платиновые катализаторы на основе цеолитов и модифицированного оксида алюминия в процессе совместной гидроизомеризации гептана и бензола // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Том 24. – №1. – С. 69-76.

3. Юрпалов В.Л., Федорова Е.Д., Дроздов В.А., Лавренов А.В. Оценка кислотных свойств систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом зондовой ЭПР спектроскопии и их корреляция с протеканием совместной гидроизомеризации гептана и бензола // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – №4. – С. 548-553.

4. Булучевский Е.А., Федорова Е.Д., Лавренов А.В., Журавлева М.В. Гидроизомеризация бензолсодержащей бензиновой фракции на катализаторах $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17. – №6. – С. 469-476.

Тезисы докладов и материалы конференций:

5. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Том 2. – Москва, 2011. – С. 302.

6. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др. Оптимизация химического состава катализатора $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций // Труды III Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». – Омск, 2012. – С. 227-228.

7. Fedorova E.D., Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Buyalskaya K.S. Optimization of Chemical Composition of $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Benzene-Heptane Hydroisomerization //

Book of abstracts of the 15th International Congress on Catalysis. – Munich, 2012. – Poster № 7368.

8. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др. Применение системы Pt/V₂O₃-Al₂O₃ для каталитической гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». – Бийск, 2013. – С. 198-202.

9. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В. и др. Сравнение анион-модифицированных алюмооксидных систем в процессе гидроизомеризации смеси гептан-бензол // Тезисы докладов II Российско-Азербайджанского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 60.

10. Лавренов А.В., Казаков М.О., Федорова Е.Д. Новый катализатор гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций // Сборник трудов I Санкт-Петербургского международного форума «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 148-152.

11. Лавренов А.В., Казаков М.О., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Федорова Е.Д. Катализаторы на основе модифицированных оксидов алюминия и циркония для процессов получения бензиновых топлив // Тезисы докладов Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии». – Ташкент, 2013. – С. 25-26.

12. Федорова Е.Д., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н. и др. Применение алюмомолибденовых и алюмовольфрамных носителей для получения бифункциональных катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций // Труды IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». – Омск, 2014. – С. 172-173.

13. Федорова Е.Д., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н. и др. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/WO₃-Al₂O₃ // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Том 2. – Самара, 2014. – С. 133.

14. Федорова Е.Д., Лавренов А.В. Анион-модифицированные алюмооксидные системы – перспективные катализаторы гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций // Сборник тезисов докладов V семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». – Республика Алтай, 2015. – С. 92-93.

15. Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на платиносодержащих анион-модифицированных алюмооксидных системах // Материалы IX международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, 2015. – С. 701-705.

16. Федорова Е.Д., Журавлева М.В., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Оптимальные условия эксплуатации и стабильность катализаторов Pt/V₂O₃-Al₂O₃ и Pt/WO₃-Al₂O₃ в процессе гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформинг-бензина // Сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии». – Омск, 2016. – С. 153-154.