

Центр новых химических технологий Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук»

(Омский филиал)

На правах рукописи

Смоликов Михаил Дмитриевич

**Катализаторы изомеризации и риформинга углеводородов для
интегрированных процессов производства экологически чистых моторных
топлив**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

диссертация на соискание ученой степени доктора химических
наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Белый А.С.

Омск – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ C₅-C₆ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С МЕТАЛЛАМИ Pt (Pd)	14
1.1 Характеристика современного уровня катализаторов и процессов изомеризации C₅-C₆-углеводородов	14
1.1.1 Современные тенденции в производстве автомобильных бензинов	14
1.1.2 Изомеризат как компонент экологически чистых бензинов	15
1.1.3 Катализаторы изомеризации n-алканов	17
1.1.4 Представления об активных центрах катализаторов изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.....	19
1.1.5 Сульфатциркониевые катализаторы SO ₄ /ZrO ₂ с добавками платины и палладия.....	26
1.1.6 Водород как активный участник процесса изомеризации	31
1.1.7 Технологии процесса изомеризации пентан-гексановых фракций на различных катализаторах	36
1.2 Бифункциональные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония и металлов Pt (Pd). Роль металлов Pt (Pd) в сульфатциркониевых катализаторах	38
1.2.1 Модельные катализаторы	38
1.2.2 Адсорбционные свойства Pt (Pd)	41
1.2.3 Текстурные характеристики модельных катализаторов.....	44
1.2.4 Фазовый состав сульфатциркониевых катализаторов	45
1.2.5 Исследование локализации металлов Pt(Pd) методом просвечивающей электронной микроскопии	47
1.2.6 Состояние металлов по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО.....	53
1.2.7 Исследование состояния Pt (Pd) методом РФЭС	59
1.2.8 Кислотные свойства сульфатциркониевых катализаторов	63
1.2.9 Изомеризация гексана в присутствии на Pt (Pd) катализаторов	69
1.2.9.1 Реакция изомеризации гексана в присутствии модельных катализаторов.....	70
1.2.9.2 Реакция изомеризации гексана на механических смесях	72
1.2.10 Формы адсорбции водорода по данным ИК-спектроскопии	76
1.2.11 Изотопный H/D обмен на катализаторах изомеризации гексана.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1	97
ГЛАВА 2 НАНЕСЕННЫЕ СУЛЬФАТЦИРКОНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ C₅-C₆-УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ SiO₂ И Al₂O₃	101
2.1 Характеристика современного уровня катализаторов изомеризации на пористых носителях	101
2.1.1 Свойства диоксида циркония ZrO ₂	101
2.1.2 Методы приготовления сульфатированного диоксида циркония	104
2.1.3 Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы.....	110

2.2 Получение сульфатциркониевых катализаторов термоллизом сульфата циркония в порах SiO₂.....	116
2.2.1 Катализаторы Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ на носителях с разной пористой структурой	116
2.2.2 Влияние температуры прокаливания на фазовый состав и каталитические характеристики в реакции изомеризации гексана.....	122
2.2.3 Влияние числа пропиток SiO ₂ раствором сульфата циркония.....	125
2.2.4 Вакуумная пропитка при получении Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ катализаторов из раствора Zr(SO ₄) ₂	128
2.3 Получение нанесенных Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов осаждением из солей циркония в порах матрицы SiO₂.....	131
2.3.1 Выбор предшественника активного компонента	131
2.3.2 Влияние температуры прокаливания SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂	134
2.3.3 Приготовление Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ катализаторов пропиткой из растворов с различной концентрацией сульфата циркония.....	137
2.3.4 Получение Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ катализаторов одно- и двукратной пропиткой носителя SiO ₂	139
2.3.5 Влияние концентрации серной кислоты при сульфатировании Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ катализаторов.....	140
2.3.6 Сравнение каталитических свойств Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /SiO ₂ катализаторов различного способа приготовления.....	143
2.4 Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы на Al₂O₃	145
2.4.1 Термоллиз солей циркония в порах Al ₂ O ₃	145
2.4.2 Выбор предшественника активного компонента	145
2.4.3 Получение нанесенных Pt/SO ₄ -ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ катализаторов одно-, дву- и трехкратными пропитками пористой матрицы Al ₂ O ₃ раствором Zr(SO ₄) ₂	150
2.4.4 Влияние температуры прокаливания SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	154
2.4.5 Сульфатирование катализатора после нанесения Pt.....	156
2.4.6 Исследование эффектов модифицирования нанесенных SO ₄ /ZrO ₂ катализаторов добавками Sn, Fe и Mn в реакции изомеризации гексана.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2	165
ГЛАВА 3 ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГЕПТАНА НА Pt(Pd)-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ WO₃-ZrO₂.....	167
3.1 Характеристика современного уровня катализаторов изомеризации на пористых носителях	167
3.1.1 Изомеризация гептановой фракции – перспективное направление для получения высокооктанового компонента товарных бензинов.....	167
3.1.2 Термодинамика изомеризации гептана	169
3.1.3 Катализаторы изомеризации гептана	173
3.1.4 Каталитические системы на основе WO ₃ /ZrO ₂	176
3.2 Бифункциональные катализаторы изомеризации на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂.....	180
3.2.1 Приготовление катализаторов Pd(Pt)/WO ₃ /ZrO ₂	180
3.2.2 Текстуальные характеристики катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония.....	181
3.2.3 Структурные свойства вольфраматсодержащего диоксида циркония.....	185
3.2.3.1 Влияние содержания WO ₃ в катализаторах на фазовый состав.....	185

3.2.3.2 Влияние температуры прокаливания WO_3/ZrO_2 на фазовый состав катализаторов ..	186
3.2.3.3 Твердые растворы в системе WO_3/ZrO_2	188
3.2.4 Кислотные характеристики катализаторов $Pt(Pd)/WO_3/ZrO_2$	189
3.2.4.1 Влияние содержания WO_3 в катализаторах на кислотные свойства	190
3.2.4.2 Кислотные свойства катализаторов на основе WO_3/ZrO_2 с различной температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония	193
3.2.4.3 Кислотные свойства $Pt(Pd)/WO_3/ZrO_2$ с различным содержанием активного металла (платины и палладия)	195
3.2.4.4 Влияние температуры восстановления Pt-, Pd-содержащих катализаторов на основе WO_3/ZrO_2 на кислотные свойства	198
3.2.5 Термопрограммируемое восстановление катализаторов $Pd(Pt)/WO_3/ZrO_2$	200
3.2.6 Зарядовое состояние активных металлов (платины, палладия) в вольфраматциркониевых катализаторах	203
3.2.6.1 Зарядовое состояние платины в катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$	204
3.2.6.2 Зарядовое состояние палладия в катализаторах $Pd/WO_3/ZrO_2$	207
3.2.7 Исследование форм адсорбированного водорода на катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ методом ($O_2-N_{хем}$) титрования	210
3.2.8 Микроскопические исследования катализатора $Pt/WO_3/ZrO_2$	212
3.2.9 Изомеризация гептана.....	214
3.2.9.1 Изомеризация гептана на катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ с различным содержанием оксида вольфрама	214
3.2.9.2 Изомеризация гептана на катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ с различной температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония	219
3.2.9.3 Влияние концентрации платины в катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ на изомеризацию гептана	223
3.2.9.4 Влияние концентрации палладия в катализаторах $Pd/WO_3/ZrO_2$ на изомеризацию гептана	225
3.2.9.5 Изомеризация гептана в присутствии биметаллического вольфраматциркониевого катализатора.....	228
3.2.9.6 Влияние зарядового состояния платины в катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ на изомеризацию гептана	230
3.2.9.7 Влияние зарядового состояния палладия в катализаторах $Pd/WO_3/ZrO_2$ на изомеризацию гептана	232
3.2.9.8 Изомеризация гептана в присутствии катализаторов $Pd(Pt)/WO_3/ZrO_2$ с различной температурой восстановления.....	235
3.2.9.9 Изомеризация гептана на модельных смешевых катализаторах	240
3.2.9.10 Изомеризация гептана на механических смесях кислотного компонента WO_3/ZrO_2 и активных металлов (Pd, Pt), нанесенных на Al_2O_3	242
3.2.9.11 Изомеризация гептана на механических смесях кислотного компонента WO_3/ZrO_2 и активных металлов (Pd, Pt), нанесенных на SiO_2	245
3.2.9.12 Изомеризация гептана в присутствии ароматических углеводородов.....	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3	249
ГЛАВА 4 НАНЕСЕННЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	253
4.1 Характеристика современного состояния процесса и катализаторов для риформинга	253

4.2 Синтез и физико-химические исследования катализаторов с регулированием кислотной функции	262
4.2.1 Приготовление носителей и катализаторов	263
4.2.2 Кислотные свойства катализаторов Pt-Re/Al ₂ O ₃ , промотированных добавкой фтора ..	265
4.2.3 Каталитические исследования на модельном сырье в риформинге гептана	267
4.2.4 Каталитические испытания в риформинге на реальном сырье	272
4.3 Промышленные испытания фторированного катализатора риформинга РФ-1	284
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4	286
ГЛАВА 5 ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ В НАПРАВЛЕНИИ РИФОРМИНГА И ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭКОЛОГИЧНЫХ АВТОБЕНЗИНОВ	288
5.1 Риформинг бензиновых фракций для производства высокооктанового экологичного компонента бензинов	288
5.2 Переработка широкой бензиновой фракции в экологические компоненты современных бензинов	296
5.3 Катализаторы для интегрированного процесса	297
5.4 Риформинг бензиновой фракции для наработки риформата с использованием катализаторов ПР-81А и РФ-1,2	298
5.5 Выделение бензол-гептановой фракции ректификацией риформата	299
5.6 Гидроизомеризация бензол-гептановой фракции	301
5.7 Принципиальная технологическая схема переработки широкой бензиновой фракции. Интегрированные процессы риформинга и гидроизомеризации	306
5.8 Расчет качества целевого продукта блока риформинга и секции гидроизомеризации	307
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5	309
ГЛАВА 6 МЕТОДИКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ	311
6.1 Методики приготовления и исследования носителей и катализаторов	311
6.1.1 Приготовление модельных катализаторов Pt(Pd)/Al ₂ O ₃ , Pt(Pd)/SiO ₂	311
6.1.2 Приготовление катализаторов Pt(Pd)/SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	312
6.1.3 Приготовление нанесенных Pt/SO ₄ -ZrO ₂ катализаторов	312
6.1.4 Приготовление катализаторов Pd(Pt)/WO ₃ /ZrO ₂	314
6.1.5 Катализаторы Pt-Re/Al ₂ O ₃ , модифицированные фтором	315
6.2 Физико-химические методы исследования катализаторов	316
6.2.1 Анализ химического состава	316
6.2.2 Низкотемпературная адсорбция азота	317

6.2.3 Рентгенофазовый анализ.....	317
6.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	318
6.2.5 ИК-спектроскопия адсорбированных молекул оксида углерода, аммиака и пиридина	318
6.2.6 Температурно-программируемая десорбция аммиака.....	319
6.2.7 Температурно-программируемое восстановление.....	320
6.2.8 Хемосорбция кислорода и реакция ($O_2-N_{хем}$)-титрования.....	320
6.2.9 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	321
6.2.10 Изотопный H/D обмен.....	321
6.3 Методики исследования каталитических свойств.....	322
6.3.1 Изомеризация гексана (гептана).....	322
6.3.2 Дегидроциклизация гептана.....	324
6.3.3 Риформинг бензиновых фракций.....	325
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	330
ВЫВОДЫ.....	335
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ДИССЕРТАЦИИ.....	3388
БЛАГОДАРНОСТИ.....	3444
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	345

Введение

Актуальность работы. Производство экологически чистых моторных топлив в настоящее время является ключевым аспектом мировой нефтепереработки, в том числе и российской. Согласно прогнозу глобального спроса на нефтепродукты в период 2012-2035 гг. ожидается увеличение потребления автобензинов с 22,7 до 27,5 млн. бар/сутки. Большинство стран мира постоянно повышают требования к качеству автобензинов, связанные с увеличением их октанового числа с одновременным ограничением содержания сернистых соединений, ароматических и непредельных углеводородов.

Непрерывное ужесточение экологических требований вызывает необходимость корректировать углеводородный состав моторных топлив, в первую очередь, в сторону снижения доли углеводородов ароматического ряда за счет введения в состав товарного бензина высокооктановых экологичных изоалкановых компонентов, таких как изомеризат и алкилат. Реализация экологических требований, сформулированных в нормативах европейского сообщества и в техническом регламенте Таможенного союза, дала начало реорганизации структуры вторичных процессов нефтепереработки, отвечающих за качество выпускаемых товарных бензинов.

Одним из процессов получения высокооктанового неароматического компонента бензинов является изомеризация парафиновых углеводородов пентагексанового ряда. Суммарная мощность установок изомеризации в мире составляет 2,6 млн. бар/сутки (около 100 млн. т/год), при этом доля изомеризата в автобензине за рубежом в среднем достигает около 10%, а в России 20%. Данный процесс позволяет увеличить октановое число с 68-70 до 80-93 пунктов (исследовательский метод) в зависимости от применяемой технологии и катализатора. Полученный продукт – изомеризат, представляет собой преимущественно изопарафины C₅-C₆ и не содержит ароматических и непредельных углеводородов, а также сернистых соединений, что особенно актуально для производства современных и перспективных автобензинов с повышенными экологическими характеристиками.

Реализованные в промышленности процессы изомеризации C₅-C₆ фракций предполагают применение катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия, цеолита морденита или на основе сульфатированного диоксида циркония. В последнее время наиболее интенсивно внедряются на НПЗ именно сульфатциркониевые катализаторы. Данные катализаторы имеют преимущества перед хлорированными катализаторами – отсутствуют подача хлорорганики и щелочные стоки, меньшие требования к очистке сырья от примесей. Тем не менее, стадии их приготовления достаточно сложные и требуют тщательного технологического контроля.

Стоимость исходного циркониевого сырья для производства сульфатциркониевых катализаторов высока, что наряду с дорогостоящей платиной, входящей в состав любых катализаторов изомеризации, делает эти системы наиболее дорогими. Между тем представляется возможным подбор новых композиций сульфатциркониевых катализаторов с меньшим содержанием активных компонентов, но с сохранением необходимой для промышленного использования эффективностью. В основе такого подхода может лежать формирование сульфатциркониевого компонента в пористом пространстве носителя, например, оксида кремния или оксида алюминия. Положительной стороной такого подхода является принципиальная возможность достигнуть более высокой величины активной поверхности катализатора за счет его диспергирования.

Новым направлением вовлечения в товарный бензин экологичных высокооктановых компонентов является разработка научных основ приготовления катализаторов изомеризации C_7 -углеводородов бензиновых фракций. Расширить сырьевую базу для получения высокооктанового изомеризата возможно внедрением в промышленность процесса изомеризации гептановой фракции $70-105^{\circ}C$. Для изомеризации C_7 -углеводородов в научной литературе предлагают системы на основе цеолитов, гетерополикислот, диоксида циркония с анионными добавками. Привлекательны системы на основе волфраматсодержащего диоксида циркония, для которых характерна умеренная кислотность, и они могут рассматриваться как перспективная основа катализаторов для изомеризации углеводородов гептанового ряда.

В настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении окружающей среды в крупных городах составляет 30-40 %, а в крупнейших городах мира – до 60 %. Перед нефтепереработкой поставлена задача производить топлива, которые обеспечивают минимальные выбросы с выхлопными газами оксидов углерода, соединений серы, азота, канцерогенных полициклических углеводородов. В последнее десятилетие совершенствование вторичной структуры Российских НПЗ было направлено на усиленное развитие процессов так называемого экологического направления для производства неароматичных и высокооктановых компонентов, таких как изомеризат и алкилат. Вместе с тем базовые компоненты бензинов по-прежнему содержат значительные количества ароматических углеводородов, например, в продуктах процесса каталитического риформинга, доля которого в бензиновом фонде России достигает 50%, на ароматические углеводороды приходится 65-80 мас.%. В тоже время это количество может быть минимизировано включением в технологию риформинга фракционирования продуктов и их дальнейшей каталитической переработки в направлении гидроизомеризации/изомеризации бензола и углеводородов нормального строения состава C_6 - C_7 . Квалифицированная переработка бензиновых фракций в экологичные компоненты будет способствовать увеличению бензинового фонда и является привлекательным направлением для

многих НПЗ, особенно для заводов с ограниченными ресурсами вторичных процессов для производства современных марок бензинов.

Цель работы состояла в создании научных основ конструирования бифункциональных катализаторов изомеризации и риформинга углеводородов на основе сульфат- или вольфраматсодержащих диоксидов циркония, галогенированного оксида алюминия для применения в интегрированных процессах получения экологически чистых моторных топлив.

В рамках достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- определение влияния способа приготовления и химического состава Pt(Pd)-содержащих катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония на их физико-химические свойства, активность и селективность в изомеризации гексана;
- установление роли дисперсности и зарядового состояния частиц платины (палладия) в реакции изомеризации гексана в присутствии водорода;
- выбор оксидного носителя для приготовления нанесенных катализаторов изомеризации гексана на основе сульфатированного диоксида циркония;
- определение влияния способа приготовления и химического состава нанесенных катализаторов Pt/SO₄-ZrO₂/Al₂O₃(SiO₂) на физико-химические и каталитические свойства в изомеризации гексана;
- определение влияния способа приготовления и химического состава вольфраматсодержащего диоксида циркония с нанесенными металлами Pt(Pd) на физико-химические свойства, активность и селективность в реакции изомеризации гептана;
- определение условий термоактивации вольфраматсодержащих систем с нанесенными металлами Pt(Pd) на кислотные свойства, активность и селективность в изомеризации гептана;
- определение влияния природы модифицирующего галоида (фтор, хлор) на кислотные характеристики и каталитические свойства алюмоплатинорениевых катализаторов в риформинге углеводородов бензинового ряда;
- обоснование нового способа получения экологичных высокооктановых компонентов бензинов на основе интеграции и последовательного осуществления процессов риформинга, изомеризации и гидроизомеризации углеводородов.

Методология исследования. По результатам анализа научной и технической информации производился предварительный выбор каталитических композиций, для которых были изучены влияние химического состава и условий приготовления на их физико-химические свойства, активность и селективность в реакциях изомеризации и риформинга углеводородов.

Научная новизна. Показано, что фазовый состав, структурные, текстурные и каталитические характеристики систем на основе диоксида циркония, модифицированного сульфат- и вольфрамат-анионами, а также нанесением платины или палладия, определяются

содержанием модификаторов. Активное состояние нанесенных металлов Pt (Pd) связано с характером взаимодействия с поверхностью оксидных носителей. Активация катализаторов при повышенных температурах стабилизирует заряженное состояние атомов платины (палладия) и улучшает показатели реакций изомеризации гексана и гептана.

Впервые показана стабилизация активного металла платины в сульфатциркониевых катализаторах изомеризации в виде дисперсных частиц металлической по состоянию Pt^0 и заряженных атомов Pt^{n+} на поверхности диоксида циркония. Заряженные атомы платины локализованы на тетрагональной фазе диоксида циркония ($t-ZrO_2$) в виде частиц размером 1,0-1,5 нм.

Впервые показано, что для сульфатциркониевых катализаторов с активным металлом Pd селективность образования диметилзамещенных изомеров гексана выше по сравнению с платиновыми катализаторами.

Впервые показано, что при формировании сульфатированного диоксида циркония в поровом пространстве $\gamma-Al_2O_3$ на поверхности катализатора образуются кислотные центры, по своей природе аналогичные центрам массивного катализатора изомеризации C_5-C_6 углеводородов. Данное обстоятельство позволяет обеспечивать активность нанесенных катализаторов изомеризации на уровне, близком к активности массивных катализаторов.

Впервые показано модифицирующее влияние элементов Sn, Fe, Mn в составе нанесенных на оксид алюминия сульфатциркониевых катализаторов изомеризации. Установлено, что выраженный каталитический эффект обеспечивается при введении гидроксидов модифицирующих металлов на стадии пластификации гидроксида алюминия.

Впервые показано, что для системы WO_3-ZrO_2 наибольшая селективность изомеризации гептана обеспечивается вольфраматсодержащим диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием тетрагональной модификации ZrO_2 .

Впервые установлено, что в составе WO_3-ZrO_2 систем Pd по своему влиянию превосходит Pt. Оптимальное содержание платины в катализаторах Pt/WO_3-ZrO_2 составляет около 1,0 мас.%. Для катализаторов Pd/WO_3-ZrO_2 достаточной является концентрация палладия около 0,3 мас.%.

Практическая значимость. В результате выполнения работы предложены новые нанесенные катализаторы для промышленных процессов изомеризации C_5-C_7 углеводородов. Использование сульфата циркония в качестве предшественника активного компонента нанесенных на оксид алюминия сульфатциркониевых катализаторов позволяет сократить число стадий приготовления и упрощает технологию их производства. Разработанная технология приготовления катализатора $Pt/SO_4-ZrO_2/Al_2O_3$ на условиях лицензионного договора планируется к реализации на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

Разработанный в рамках работы новый катализатор риформинга Pt-Re/F/Al₂O₃ прошел промышленную апробацию в 2019 г. на установке АО «Газпромнефть - Московский НПЗ».

Разработанные катализаторы могут являться основой для технологий гидрооблагораживания в направлении риформинга и изомеризации. Интегрирование технологии риформинга с блоками гидроизомеризации/изомеризации в технологическую цепочку НПЗ облегчит выпуск современных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Представления о природе активности катализаторов изомеризации алканов C₅-C₆ на основе сульфатированного диоксида циркония, модифицированного Pt(Pd).
2. Нанесенные на SiO₂ и Al₂O₃ сульфатциркониевые катализаторы изомеризации алканов C₅-C₆.
3. Закономерности формирования катализаторов Pt(Pd)/WO₃-ZrO₂ для эффективной изомеризации гептана.
4. Способ регулирования кислотных и каталитических свойств алюмоплатинорениевых систем за счет природы модифицирующего галоида (фтор, хлор).
5. Технология переработки бензиновых фракций в компоненты экологичных моторных топлив.

Апробация работы. Результаты были представлены на всероссийских, международных научных конференциях и семинарах: III конференция Российской федерации и стран СНГ (1996, Россия, Ярославль), II Международная конференция «Катализ на пороге XXI века. Наука и технология», посвященная памяти академика Г.К. Борескова в связи с 90-летием со дня рождения (1997, Россия, Новосибирск), 3th European Congress on Catalysis «Eurocat» (1997, Poland, Kraków), Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова (2000, Россия, Новосибирск), II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (2005, Россия, Уфа), VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» (2008, Россия, п. Новомихайловка), III, IV Российские конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (2009, 2012, Россия, Звенигород), IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (2010, Россия, п. Листвянка, Иркутская обл.), Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием, (2010, Азербайджан, Баку), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2011, Россия, Москва), 11th European Congress on Catalysis «Eurocat» (2013, France, Lyon), II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (2013, Россия, С.-

Петербург), IV Russian-Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering, September (2013, Russia, St. Petersburg), Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining» (2014, Russia, St. Petersburg), II Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2014, Россия, Самара), V Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (2015, Россия, Республика Алтай), V-X Международные научно-технические конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (2015-2020, Россия, Омск), IX Международная конференция, «Химия нефти и газа» (2015, Россия, Томск), II Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining» (2016, Serbia, Belgrade), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2016, Россия, Екатеринбург), Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (2006, 2009, 2012, 2016, Россия, Самара), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2017, Россия, Нижний Новгород), X Международная конференция «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (2018, Россия, Томск), III Scientific-Technological Symposium «Catalytic hydroprocessing in oil refining» (2018, France, Lyon), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2019, Россия, С.-Петербург).

Личный вклад автора. Автор определял постановку исследований, их цели и задачи. Выбор направления и объектов для исследования проводились при непосредственном руководстве со стороны автора. Большая часть работы по приготовлению катализаторов, физико-химическим исследованиям, в том числе методами селективной хемосорбции и титрования, каталитическим испытаниям выполнялась лично автором, либо при его прямом участии. При обсуждении экспериментальных результатов и подготовке их к публикациям автор играл ключевую роль. При выполнении исследований автор опирался на помощь сотрудников лаборатории синтеза моторных топлив ЦНХТ ИК СО РАН, аспирантов и студентов. Экспериментальное обеспечение исследований на реальном сырье выполнено коллективом группы технологических испытаний в составе лаборатории при участии автора в постановке и проведении испытаний. Часть исследований проведена совместно с сотрудниками ИК СО РАН. В ходе выполнения работы отдельные результаты были представлены в виде 5 кандидатских диссертаций.

Публикации. Основные результаты диссертации представлены в 40 статьях в рецензируемых изданиях, из которых 5 – обзорного характера, а также в 121 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Получено 5 патентов РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 6 глав, заключение, выводы, список литературы. Объем работы составляет 380 страниц, включая 152 рисунка и 108 таблиц. Список цитируемой литературы включает 426 наименований.

Работа выполнялась согласно планам НИР (госзадание) ЦНХТ ИК СО РАН, РФФИ – проект №16-43-550196, РФФИ – проект №17-73-10237.

Глава 1 Катализаторы изомеризации C_5 - C_6 на основе сульфатированного диоксида циркония с металлами Pt (Pd)

1.1 Характеристика современного уровня катализаторов и процессов изомеризации C_5 - C_6 -углеводородов

1.1.1 Современные тенденции в производстве автомобильных бензинов

Количество автомобилей во всем мире с каждым годом непрерывно растет. Согласно данным аналитического агентства «Автостат» по состоянию на начало 2021 года, в России насчитывалось около 53 млн. транспортных средств (45 млн. легковых автомобилей, 4,2 млн. легких коммерческих, 3,8 млн. грузовых и 400 тысячи автобусов). На сегодняшний день автомобильный транспорт является одним из основных источников загрязнения атмосферы. Согласно прогнозам [1] в ближайшее десятилетие доля выбросов от автотранспорта останется высокой (рисунок 1.1)

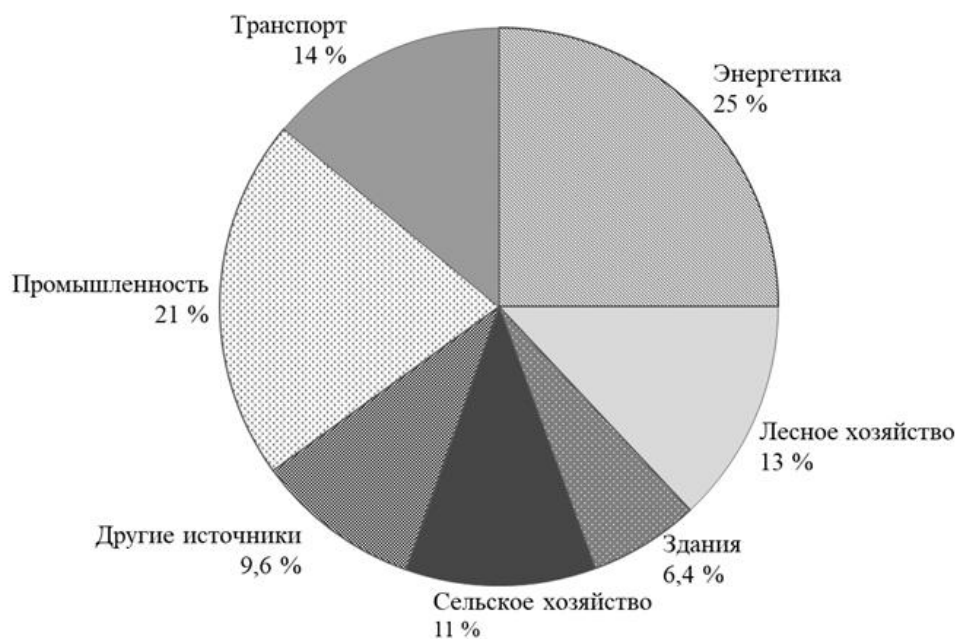


Рисунок 1.1 – Антропогенные выбросы различных парниковых газов в пересчете на CO_2 -эквивалент [1]

Большая часть легковых автомобилей, а также часть грузовых и специальных, оснащены бензиновыми двигателями, хотя наметилась в последнее время тенденция увеличения парка дизельных автомобилей. Загрязнение окружающей среды, связанное с применением бензинов, происходит на этапах транспортирования, заправки, хранения и др. (испарение, утечки). Однако

основным источником загрязнения являются отработанные газы. В их составе содержится более 300 соединений, наносящих вред окружающей среде и здоровью человека [2].

Снижение токсичности автомобильных выбросов достигается двумя основными путями: с одной стороны – совершенствованием конструкции автомобилей путем оптимизации сгорания топлива и установкой каталитических нейтрализаторов выхлопных газов, а с другой стороны – применением автомобильных топлив с улучшенными экологическими характеристиками.

На сегодняшний день общемировой тенденцией в производстве автомобильных бензинов является получение экологически чистых, высокооктановых автомобильных топлив с целью улучшения экологической ситуации на планете. Требования к топливам периодически пересматриваются в сторону все большего ужесточения.

В октябре 2011 г. в странах таможенного союза (Беларуси, Казахстане и России) утвержден специальный технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Согласно экологическим требованиям, в бензинах класса К5 должно быть снижено содержание серы до 10 ppm, ароматических углеводородов – до 35 об.% (в том числе бензола до 1 об.%) олефинов – до 14 об.% [3]. Требования регламента соответствуют требованиям директив Европейского парламента и Совета 2003/17/ES и 98/70ES (стандарты Евро-5).

Для обеспечения этих требований необходимо уменьшить долю риформата и бензинов каталитического крекинга в бензиновом фонде, так как они являются основными источниками ароматических и непредельных углеводородов в бензинах, заменив часть их на изомеризат, алкилат, оксигенаты.

1.1.2 Изомеризат как компонент экологически чистых бензинов

Процесс изомеризации заключается в превращении углеводородов нормального строения, обладающих низкой детонационной стойкостью, в разветвленные изомеры с более высоким октановым числом. Изомеризация может быть использована как для повышения октанового числа лёгких бензиновых фракций (C_5 - C_6 фракций) [4, 5], так и для синтеза индивидуальных углеводородов (изобутан, изопентан и др.) [6].

На нефтеперерабатывающих заводах сырьем для процесса изомеризации алканов C_5 - C_6 служат малоценные низкооктановые прямогонные фракции н. к. – 62 °С; н. к. – 70 °С, рафинаты каталитического риформинга, которые не находят применения в других процессах. Доступность сырья на любом нефтеперерабатывающем заводе является достоинством процесса

изомеризации, по сравнению с другим облагораживающим процессом – алкилированием, требующим больших ресурсов бутан-бутиленовой фракции, зачастую не имеющих на заводах в достаточном количестве [7, 8].

К другим достоинствам изомеризата, как компонента экологически чистых бензинов, относятся высокое октановое число, практически полное отсутствие в составе ароматических и непредельных, а также серосодержащих соединений. Низкие температуры кипения и небольшая разница (2–3 пункта) между октановыми числами по моторному и исследовательскому методам (таблица 1.1) делают изомеризат идеальным компонентом смешения с бензином риформинга, являющимся базовым для большинства нефтеперерабатывающих заводов в России.

Таблица 1.1 – Октановые числа изомеров пентана и гексана [9]

Алкан	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ИОЧ	МОЧ
пентан	36,0	61,7	62,6
2-метилбутан	27,9	92,3	90,3
<i>гексан</i>	68,7	24,8	26,0
2-метилпентан	60,3	73,4	74,5
3-метилпентан	63,3	74,5	74,3
2,2-диметилбутан	49,7	92,8	93,4
2,3-диметилбутан	58,0	103,5	94,3

Высокооктановые ароматические углеводороды риформата, кроме бензола ($t_{\text{кип}} - 80 ^\circ\text{C}$), имеют температуры кипения выше $110 ^\circ\text{C}$ ($t_{\text{кип}}$ толуола – $111 ^\circ\text{C}$, ксилолов – $138-144 ^\circ\text{C}$). Таким образом, процесс риформинга влияет на октановые характеристики лёгкой части бензина только за счет образования бензола, который необходимо удалять [10, 11].

Добавление изомеризата к бензину каталитического риформинга позволяет выровнять испаряемость и детонационную стойкость топлива на всем интервале его кипения.

В 2008 году в мире эксплуатировалось более 200 установок изомеризации, в России 12 нефтеперерабатывающих заводов были оснащены такими установками. Однако постоянно ужесточающиеся требования к бензинам заставляют нефтепереработчиков пересматривать бензиновый фонд своих предприятий. Благодаря вышеупомянутым преимуществам процесса все больше нефтеперерабатывающих заводов стали включать процесс изомеризации в производственные схемы. В 2018 г. в мире насчитывается около 400 установок изомеризации, в России – 24 установки суммарной мощностью более 9,1 млн. т/год [12]. Таким образом, представленные выше сведения убедительно демонстрируют стремительно возрастающую

востребованность процесса изомеризации легких алканов для получения компонентов экологических высокооктановых бензинов.

1.1.3 Катализаторы изомеризации n-алканов

Анализ литературы показал, что для процессов изомеризации могут использоваться катализаторы разных типов: катализаторы Фриделя-Крафтса, хлорированный оксид алюминия, цеолиты, сульфат- и вольфраматсодержащие диоксиды циркония, гетерополикислоты.

Катализаторы Фриделя-Крафтса (AlCl_3 , промотированный SbCl_3 и/или HCl) для изомеризации бутана и пентагексановых фракций применялись в промышленности в середине XX века [13]. Однако позднее из-за проблем с коррозией оборудования и утилизацией отработанного катализатора от их использования отказались [14].

Катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия с добавками платины послужили заменой катализаторам Фриделя-Крафтса. Катализаторы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ обладают высокой активностью и селективностью [15], но эти катализаторы также не удовлетворяют экологическим требованиям, так как при эксплуатации требуют постоянных добавок хлорирующих агентов, которые вызывают коррозию оборудования и образуют кислые стоки. К недостаткам этих катализаторов можно также отнести высокую чувствительность к примесям (серо- и азотсодержащие соединения, воде) в сырье, а также невозможность их регенерации [6]. Низкие рабочие температуры (120-160 °C) данных катализаторов позволяют достичь максимального выхода изомеров [16], поэтому, несмотря на проблемы с экологичностью процессов, в которых используются катализаторы данного типа, они широко распространены в промышленности. В России доля технологий с хлорированными алюмооксидными катализаторами в общем объеме производства изомеризата составляет 31 % [12]. Основными производителями $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ катализаторов являются фирмы UOP (I-82, I-84), Axens совместно с Akzo Nobel (ATIS-2L) [16, 17].

Цеолитные катализаторы также достаточно широко используются в промышленности. Доля технологий с цеолитными катализаторами в общем объеме производства изомеризата в РФ составляет 6 % [12]. Катализаторы на основе цеолитов являются менее активными, чем хлорированный оксид алюминия, и, следовательно, требуют более высоких рабочих температур (240-280 °C и выше) [6, 14, 18–20]. Достоинства этих катализаторов – более высокая стойкость к примесям в сырье, по сравнению с катализаторами $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ и простота регенерации [6, 21].

Основные производители цеолитных катализаторов: UOP (HS-10), Axens (IP-632), Süd Chemie (Hysopar) и ОАО НПП «Нефтехим» (СИ-1) [16].

Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония. Модифицирование диоксида циркония сульфат-ионами приводит к получению катализаторов с очень высокой кислотностью, которые могут быть использованы для ряда химических реакций: изомеризация углеводородов, алкилирование, ацилирование, этерификация и циклизация [22–28]. Первое сообщение о SO_4/ZrO_2 , как о катализаторе изомеризации, сделали Holm и Bailey в патенте США в 1962 г. [29], однако эта работа не вызвала большого интереса. Только через 20 лет Arata с коллегами вновь вернулись к этой теме, опубликовав данные об активности диоксида циркония, модифицированного серной кислотой или сульфатом аммония в реакции изомеризации бутана при 373 К [30].

Первая промышленная версия катализаторов на основе SO_4/ZrO_2 была разработана Cosmo Oil Co., Ltd. и Mitsubishi Heavy Industries, Ltd для изомеризации легкой нефти [31]. Позднее эта разработка была лицензирована UOP.

Сульфатциркониевые катализаторы изомеризации обладают более высокой устойчивостью к примесям в сырье, чем катализаторы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$, а по активности сопоставимы с ними; кроме того, они не требуют подачи коррозионно и экологически агрессивных реагентов, способны к регенерации [7]. В 2003 г. был внедрен в промышленность отечественный катализатор на основе SO_4/ZrO_2 для изомеризации пентагексановой фракции, марка СИ-2, ПАО «НПП Нефтехим». Позднее этими же разработчиками была предложена модифицированная версия данного катализатора для изомеризации бутана (марка СИ-3). В общем объеме производства изомеризата в РФ на сегодняшний день доля технологий с сульфатциркониевыми катализаторами составляет 63 %.

Катализаторы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония. Вольфрамированный диоксид циркония обладает более низкой кислотностью, чем сульфатированный диоксид циркония [32, 33], но достаточной для изомеризации n-алканов при умеренных давлении и температуре (180–230 °С) [34–38]. В зависимости от условий синтеза и термообработки WO_3/ZrO_2 , кислотность и соответствующая активность полученных катализаторов в таких реакциях углеводородов, как скелетная изомеризация n-алканов, алкилирование бензола, нафталина или изобутана, а также олигомеризация олефинов могут существенно изменяться [34, 39–42]. Умеренная кислотность этих систем способствует меньшему крекингу и более высокой селективности в реакции изомеризации гептана, что позволяет рассматривать их как прототипы будущих промышленных процессов изомеризации фракции 75–105 °С [43, 44].

Гетерополикислоты. Другой тип сильнокислотных систем — гетерополикислоты. Одним из наиболее интересных соединений для кислотных реакций является 12-вольфрамфосфорная кислота $H_3PW_{12}O_{40}$ и ее соли цезия [45], которые могут использоваться как катализаторы для многих реакций [46, 47]. Тем не менее, применение $H_3PW_{12}O_{40}$ ограничено из-за малой площади поверхности ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$), что затрудняет ее использование в реакциях с газовым потоком и неподвижным слоем катализатора. Введение катионов Cs, K и др. в $H_3PW_{12}O_{40}$ значительно увеличивает площадь поверхности этих систем ($> 200 \text{ м}^2/\text{г}$), что приводит к повышению их каталитической активности [48–50]. Исследования каталитической активности $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ в реакции изомеризации бутана, гексана и гептана были проведены в работах [46, 47], в которых показана их высокая активность и селективность. На данный момент известно только о лабораторных версиях катализаторов данного типа.

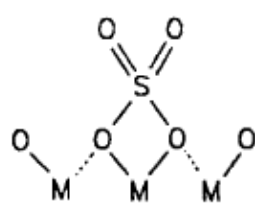
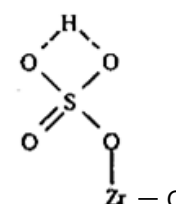
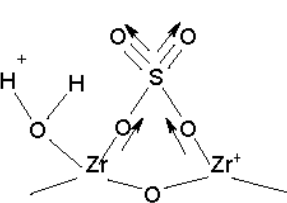
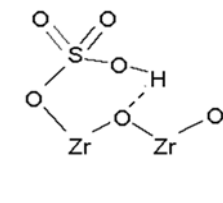
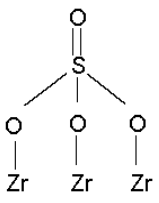
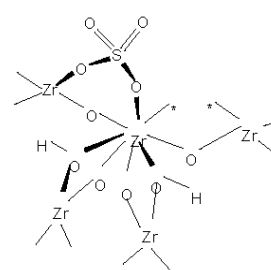
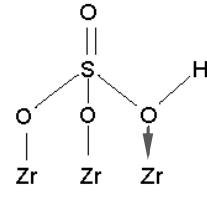
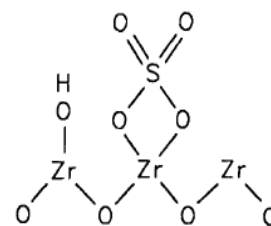
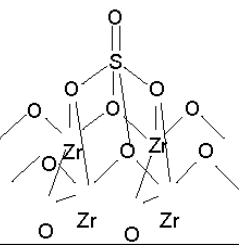
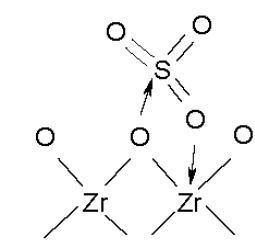
1.1.4 Представления об активных центрах катализаторов изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония

Благодаря высокой каталитической активности в изомеризации легких алканов при низких температурах сульфатированный диоксид циркония и другие сульфатированные оксиды металлов были предметом исследований многих ученых [51]. Тем не менее, общего мнения относительно структуры и химических свойств поверхности сульфатированного диоксида циркония не было достигнуто [28, 51]. Авторы работ [52–61] попытались раскрыть природу активных центров сульфатированного диоксида циркония, предложенные ими модели представлены в таблице 1.2.

Yamaguchi [52] предположил, что льюисовские кислотные центры сульфатированного диоксида циркония могут быть ответственны за активацию алканов при низких температурах, что было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Так как при вакуумировании сульфатированного диоксида циркония при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдались только кислотные центры Льюиса (ЛКЦ), автор предположил, что структура каталитически активных центров, ответственных за высокую кислотность, включает сульфат, связанный с катионом металла, который выступает в качестве кислоты Льюиса, как показано в таблице 1.2. Причем, по мнению автора, данная структура образуется при использовании различных сульфатирующих агентов.

Исходя из этой модели, образование брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) возможно при взаимодействии центров Льюиса (электронодефицитных атомов Zr) с водой или углеводородом.

Таблица 1.2 – Модели поверхности сульфатированного диоксида циркония по литературным данным

Модель	Авторы	Модель	Авторы
1 	Yamaguchi [52]	6 	Kustov <i>u др.</i> [57]
2 	Arata <i>u др.</i> [53]	7 	Adeeva <i>u др.</i> [58]
3 	Bensitel <i>u др.</i> [54]	8 	Clearfield <i>u др.</i> [59]
4 	Riemer <i>u др.</i> [55]	9 	Ward <i>u др.</i> [60]
5 	White <i>u др.</i> [56]	10 	Babou <i>u др.</i> [61]

Модель 2 (таблица 1.2), предложенная Arata и соавторами [53] также включает в себя бидентантный сульфат. Но вместо связи с одним атомом Zr, как в модели Yamaguchi [52], SO₄-группа соединена с двумя атомами металла в решетке оксида. С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показано наличие кислотных центров обоих типов. Кроме того показано превращение ЛКЦ в центры Бренстеда путем адсорбции молекул воды. Также авторы [53] отмечают, что двойная связь S=O в сульфатном комплексе гораздо сильнее, чем у простого сульфата металла. Таким образом, сила льюисовских кислотных центров – катионов Zr⁴⁺ становится заметно больше из-за индуктивного эффекта S=O, как показано стрелками на модели 2 (таблица 1.2). Льюисовские кислотные центры преобладают в отсутствие воды и после прокаливании при высокой температуре. В присутствии воды ЛКЦ преобразуются в бренстедовские кислотные центры с помощью переноса протона. Однако, несмотря на то, что есть данные об одновременном присутствии обоих типов кислотных центров [34, 55, 57–66] и обратимом превращении ЛКЦ в БКЦ в результате воздействия воды [34, 63, 67–69], нет прямых экспериментальных доказательств для таких структур. Кроме того, эти модели не могут объяснить негативное влияние воды на кислотность и активность катализатора [63, 67, 70, 71].

Третья структурная модель сульфатной среды была предложена Bensitel и коллегами [54]. Они полагают, что использование одного метода ИК-спектроскопии не является достаточным для установления активных центров ZrO₂. В дополнение к ИК-спектроскопии, они провели эксперименты ¹⁸O-обмена при использовании паров H₂¹⁸O при 450 °C и предложили для безводного сульфатированного диоксида циркония с низким содержанием сульфата модель 3 (таблица 1.2). Для SO₄/ZrO₂ с более высоким содержанием сульфата, по мнению авторов [54], характерна полисульфатная структура активных центров (рисунок 1.2).

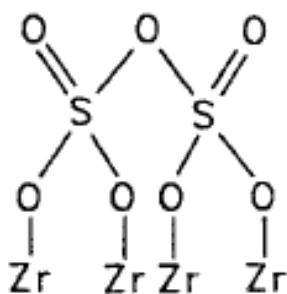


Рисунок 1.2 – Полисульфатные группы на поверхности SO₄/ZrO₂ [54]

В присутствии влаги увеличение бренстедовской кислотности объясняется образованием S-O-H групп в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.3.

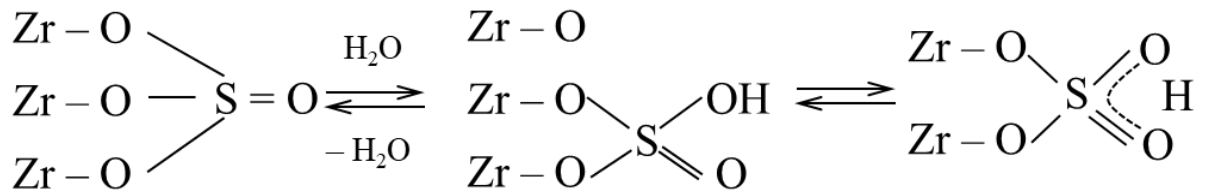


Рисунок 1.3 – Образование БКЦ на поверхности SO_4/ZrO_2 в присутствии влаги [54]

Основываясь на данных КР и ^1H MAS ЯМР-спектроскопии, Riemer и др. [55] предложил для поверхностных сульфатов SO_4/ZrO_2 структуру 4 (таблица 1.2). Они объясняют высокую кислотность сульфатированного диоксида циркония наличием ОН-групп, связанных с электронодефицитными атомами Zr^{4+} .

Альтернативная бидентантным моделям Yamaguchi [52], Arata [53] и тридентантным моделям Bensitel [54], Riemer [55] структура пентакоординированного сульфата (модель 5, таблица 1.2) была предложена White и соавторами [56]. В этой работе, используя метод ИК-спектроскопии адсорбированного аммиака, были получены спектры для SO_4/ZrO_2 . Полосу поглощения при 1360 см^{-1} авторы сопоставили с полосой поглощения связи $\text{S}=\text{O}$ (1380 см^{-1}) в соединении SF_4O (оксид-тетрафторид серы). Молекула SF_4O является тригональной бипирамидой, в которой атом серы также является в пентакоординированным. Заменой атомов фтора в структуре данной молекулы на атомы кислорода на поверхности оксида циркония была получена модель активного центра, включающего пентакоординированный сульфат. Образование БКЦ, по мнению авторов, происходит при взаимодействии молекул воды с люисовскими кислотными центрами – атомами Zr (рисунок 1.4).

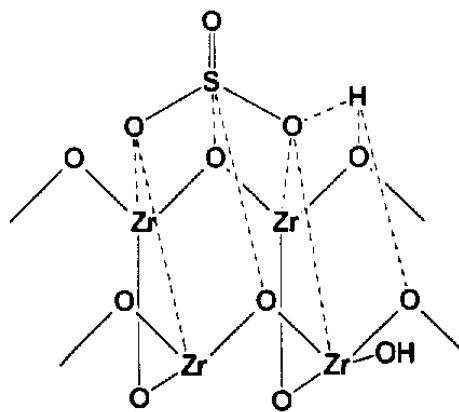


Рисунок 1.4 – Модель БКЦ с пентакоординированным сульфатом [56]

Сторонниками модели пентакоординированного сульфата на поверхности ZrO_2 выступили и авторы [66], которые исследовали природу кислотных центров сульфатированного диоксида циркония и механизм изомеризации бутана.

Другой тип возможных структур активных центров сульфатированного диоксида циркония – монокоординированные сульфаты. Такие модели были предложены Kustov и соавт. [57], а также Adeeva и соавт. [58] (модели 6 и 7 в таблица 1.2, соответственно). Для таких монодентантных структур характерно наличие протонов, образующих многоцентровые связи с атомами кислорода в решетке ZrO_2 или SO_4 -группы, обнаруженные при анализе ИК-спектров, и, которые, по мнению авторов, отвечают за высокую кислотность в SO_4/ZrO_2 .

Некоторые авторы связывают высокую каталитическую активность сульфатированного диоксида циркония с синергическим эффектом наличия кислотных центров обоих типов.

На основе анализа структуры гидратированного оксида циркония и сульфата циркония, Clearfield и соавторы [59] исключили возможность образования хелатных соединений сульфата с поверхностным атомом Zr. Так как формирование структур типа 1 (таблица 1.2) привело бы к отсутствию на поверхности Льюисовских кислотных центров – атомов Zr^{4+} . Поэтому они предложили двойную модель центра Бренстеда/Льюиса, как показано на схеме а (рисунок 1.5).

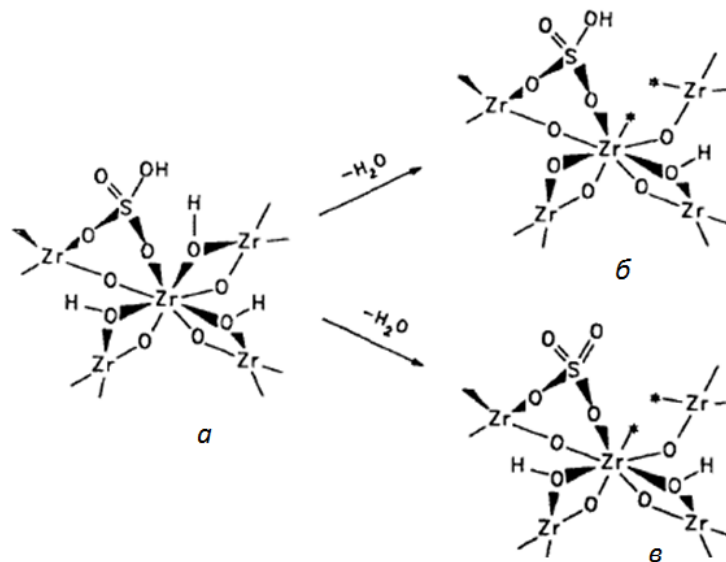


Рисунок 1.5 – Схема образования кислотных центров в SO_4/ZrO_2 при прокаливании [59]

Непрокаленный катализатор (а, рисунок 1.5) содержит протоны, в гидросульфате и в гидроксильных группах, в которых атом О связан с двумя атомами Zr. При прокаливании могут образовываться структуры б, в (рисунок 1.5). В обеих структурах, образуются ЛКЦ (показано звездочками), но в модели б гидросульфат остается неповрежденным, что приводит к близкому соседству льюисовского центра и S-O-H группы. Гидросульфатные группы выступают в качестве сильных бренстедовских кислотных центров, так как соседние участки ЛКЦ оттягивают на себя электроны из гидросульфатной группы, таким образом, ослабляя SO-H-связь. Clearfield и соавторы [59] считают, что именно комбинация гидросульфата с соседними ЛКЦ отвечает за высокую кислотность сульфатированного диоксида циркония.

Morterra и соавторы [72] также полагают, что высокая кислотность SO_4/ZrO_2 объясняется синергическим эффектом кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Еще одна структурная модель поверхности SO_4/ZrO_2 была предложена Ward и Ко [60], которая аналогична модели Yamaguchi [52] (модели 9 и 1 в таблице 1.2). Также авторы предложили схему превращения поверхностных центров при дегидратации сульфатциркониевого аэрогеля. В зависимости от степени дегидратации на поверхности образуются структуры типа *a*, *б* (рисунок 1.6).

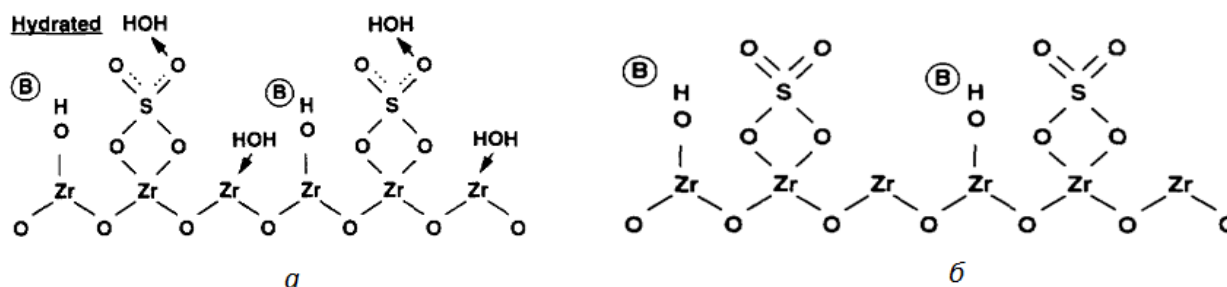


Рисунок 1.6 – Структура кислотных центров SO_4/ZrO_2 в гидратированной (*a*) и дегидратированной (*б*) форме [60]

В качестве бренстедовского кислотного центра выступает гидроксильная группа, связанная с атомом циркония в решетке оксида, высокая кислотность, которой обусловлена электроноакцепторными свойствами SO_4 -группы.

Основываясь на данных ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетах по методу Хартри-Фока, Vabou и соавторы [61] предложили модель 10 (таблица 1.2). В этой структуре поверхность SO_4/ZrO_2 может быть представлена в виде оксида циркония с привитыми молекулами H_2SO_4 , которые очень чувствительны к гидратации и дегидратации. При высокой степени дегидратации поверхностные группы SO_3 могут выступать как кислотные центры Льюиса, в то время как в промежуточном состоянии дегидратации, группы H_3O^+ и HSO_4^- обладают высокой бренстедовской кислотностью, которая близка силе серной кислоты.

Вопрос о роли ЛКЦ и БКЦ в активности сульфатированного диоксида циркония в реакции изомеризации легких алканов является дискуссионным, несмотря на большое количество работ [63–71, 73–86]. Yaluris и соавторы [75] предполагают, что наличие кислотных центров Бренстеда необходимо для изомеризационной активности, присутствие ЛКЦ может повысить эту активность. С другой стороны, на поверхности сульфатированного диоксида циркония существуют различные типы сульфатных групп, некоторые из этих групп могут вступать в сильное взаимодействие с полярными молекулами. В работе [76], чтобы различить эти группы и исследовать их влияние на каталитические показатели в реакции изомеризации бутана, активный сульфатированный диоксид циркония промывали водой. После такой обработки

удалялось около 40 % сульфата, а катализатор становился неактивным в изомеризации бутана при 373 К. Авторы полагают, что именно лабильные сульфатные группы, которые удаляются при промывке, играют ключевую роль для катализа. Также X. Li и соавторы [76] с помощью ИК-спектроскопии показали, что процедура промывки увеличивает концентрацию льюисовских кислотных центров, не уменьшая их силу, исходя из этого они делают вывод, что наличие только ЛКЦ на поверхности сульфатированного диоксида циркония недостаточно, чтобы катализировать изомеризацию бутана, за активность сульфатциркониевых систем в этой реакции отвечают брэнстедовские кислотные центры, связанные с лабильными сульфатными группами.

Авторы работ [77–80] полагают, что основным фактором, определяющим активность сульфатированного диоксида циркония в реакциях изомеризации легких алканов, является наличие льюисовских кислотных центров. По данным [80] поверхностная концентрация ЛКЦ в высокоактивных катализаторах изомеризации должна составлять не менее 150 мкмоль/г.

Многие исследователи придерживаются точки зрения, что в активных катализаторах изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония присутствуют как брэнстедовские, так и кислотные центры Льюиса [77, 81–84, 87]. В [87] предложена схема последовательного участия ЛКЦ и БКЦ в изомеризации *n*-алканов: вначале по мономолекулярному механизму на льюисовских центрах, с последующим переходом на бимолекулярный механизм на центрах Брэнстеда, путем образования поверхностных алкенов.

В статье [66] важная роль в реакции изомеризации бутана отводится парным кислотным центрам ЛКЦ/БКЦ.

Wang и соавторы [88] предполагают, что одним из возможных объяснений этих противоречий может быть то, что предыдущие исследования игнорировали изменение окислительно-восстановительных свойств SO_4/ZrO_2 во время протекания реакции изомеризации. В своей работе они делают вывод, что на поверхности сульфатированного диоксида циркония имеются два типа сульфатных групп, отвечающих за суперкислотные и восстановительные свойства, наличие которых одновременно имеет синергический эффект в реакции изомеризации бутана.

Таким образом, анализируя вышеописанные модели, можно отметить, что природа и сила кислотных центров (Брэнстеда или Льюиса) на поверхности сульфатированного диоксида циркония находятся в сильной зависимости от степени его гидратации, которая, в свою очередь, зависит от способа его обработки (сушки, прокаливания). Вопрос о преимущественном влиянии на реакцию изомеризации *n*-алканов центров какого-либо типа (ЛКЦ или БКЦ) остается дискуссионным.

1.1.5 Сульфатциркониевые катализаторы SO_4/ZrO_2 с добавками платины и палладия

Промотирование сульфатированного диоксида циркония металлами платиновой группы привлекает наибольшее внимание исследователей. Показано, что добавки Ir, Pt, Pd, Rh, Ru, и Os повышают активность SO_4/ZrO_2 в реакции изомеризации бутана [89].

Промотирование сульфатциркониевых катализаторов Pt значительно повышает их активность и стабильность, что позволило устранить главный недостаток катализаторов на основе SO_4/ZrO_2 – быструю дезактивацию [51, 90–92]. На рисунке 1.7 представлены данные по изомеризации пентана на цирконийоксидных катализаторах с добавками Pt и без в среде H_2 .

Видно, что SO_4/ZrO_2 обладает достаточно высокой активностью в изомеризации пентана, но быстро дезактивируется, введение в состав катализатора Pt позволяет повысить его активность и стабильность. Ebitani и соавторы [91–93] также наблюдали повышение активности и стабильности систем $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, по сравнению с непромотированным SO_4/ZrO_2 . Они предположили, что водород диссоциирует на платиновых центрах и мигрирует по поверхности SO_4/ZrO_2 , образуя дополнительные кислотные центры.

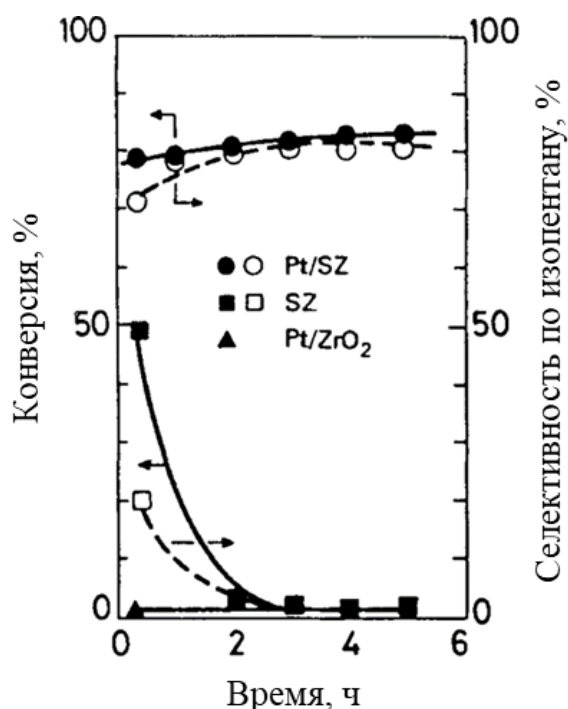


Рисунок 1.7 – Изомеризация пентана на SO_4/ZrO_2 (SZ), Pt/ZrO_2 , $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ (Pt/SZ) [90]

Laizet и соавторы [94] объясняют эффект повышения стабильности сульфатциркониевых систем при добавлении платины способностью Pt гидрировать предшественники кокса. С

другой стороны Manoli и соавторы [95] утверждают, что гидрирующая активность платины слишком низка, чтобы иметь значение при удалении кокса с поверхности катализатора.

В работах [96–98] также наблюдали промотирующее действие Pt и H₂. Предполагается, что платина диссоциативно адсорбирует водород, затем происходит миграция ионов H⁺ и H⁻ по поверхности SO₄/ZrO₂. Авторы [96–98] также поддерживают мнение Ebitani и соавторов [91–93], что роль протона – образование новых кислотных центров; гидрид-ион способствует десорбции продуктов с поверхности катализатора. Iglesia и соавторы [97], изучая изомеризацию n-алканов C₅–C₈ на Pt/SO₄/ZrO₂, пришли к выводу, что в реакции изомеризации лимитирующей стадией является гидридный перенос.

По данным других исследований [99, 100] введение платины не приводит к образованию новых более сильных кислотных центров, наоборот, наблюдается понижение их силы. При исследовании систем на основе SO₄/ZrO₂ в реакции изомеризации бутана, для которой требуются сильные бренстедовские кислотные центры, Ivanov и соавторы [101] наблюдали снижение активности катализатора после промотирования платиной, которое также объясняют снижением кислотности.

При обработке катализатора Pt/SO₄/ZrO₂ в среде H₂ при температурах 100–200 °C не происходит изменения концентрации БКЦ, при этом обработка при более высоких температурах приводит к уменьшению их количества [102, 103]. В катализаторе, обработанном водородом при 400 °C, бренстедовские кислотные центры не обнаруживаются.

Обработка водородом влияет также на характер взаимодействия H₂ с сульфатными группами на поверхности катализатора. Так, при помощи метода термопрограммируемого восстановления было показано, что добавка платины к SO₄/ZrO₂ приводит к снижению температуры выделения сероводорода с 614 до 574 °C [104]. При этом предполагается, что только 50–60 % сульфидных ионов может оставаться на поверхности Pt/SO₄/ZrO₂ и блокировать платиновые центры [102, 105]. Находящиеся на поверхности сульфиды могут быть вновь окислены до сульфатов, но наиболее активные каталитические центры при этом не восстанавливаются [106].

Известно, что в нанесенных катализаторах носитель может оказывать значительное влияние на свойства и состояние нанесенного металла. Состояние платины в сильнокислотных катализаторах на основе сульфатированного диоксида циркония должно отличаться от ее состояния в катализаторах с нейтральными носителями [33].

В литературе обсуждаются три основные версии состояния платины на поверхности сульфатированного диоксида циркония:

- в виде металлической платины (Pt⁰);
- в сульфидированном состоянии (PtS);

– в окисленном состоянии (PtO_x).

Dicko и соавторы [105], используя методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и термопрограммируемого восстановления (ТПВ), исследовали состояние Pt на сульфатированном и несulfатированном диоксиде циркония. По их данным прокаливание сульфатированного образца при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде приводило к восстановлению платины до металлического состояния. В случае несulfатированных образцов Pt оставалась в окисленной форме. Предполагается, что восстанавливать платину при прокаливании может SO_2 , образующийся при разложении сульфатов.

Ebitani и соавторы [92, 93], основываясь на данных РФЭС, утверждают, что присутствие сульфат-ионов сильно подавляет способность к восстановлению частиц платины, а также способность к хемосорбции CO. Даже после восстановления $Pt/SO_4/ZrO_2$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ значительная доля платины остается в заряженном состоянии в виде смеси окисленной (PtO_x) и сульфидированной (PtS) форм, концентрация металлической платины очень мала. Эти данные подтверждаются Comelli и соавторами [107], которые показали, что активность катализатора $Pt/SO_4/ZrO_2$ в изомеризации гексана не зависит от того был ли катализатор восстановлен или нет. Используя метод ТПВ, они также обнаружили, что водород не хемосорбируется ни на прокаленном при $600\text{ }^\circ\text{C}$, ни на восстановленном при $400\text{ }^\circ\text{C}$ образцах. Кроме того, они не наблюдали на ТПВ-профиле пика, характерного для восстановления платины. По мнению авторов [107] эти результаты могут свидетельствовать о том, что поверхностные частицы платины, покрыты серой. Paal и соавторы также предполагают наличие частиц PtS на поверхности $Pt/SO_4/ZrO_2$ [95, 108].

Другая модель для нанесенных частиц Pt в сульфатциркониевых катализаторах (см. рисунок 1.8) была предложена Shishido и соавторами [109], которые использовали методы XANES и EXAFS в своих исследованиях и обнаружили наличие связей Pt-O и Pt-Pt в $Pt/SO_4/ZrO_2$ после восстановления катализаторов водородом при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$.

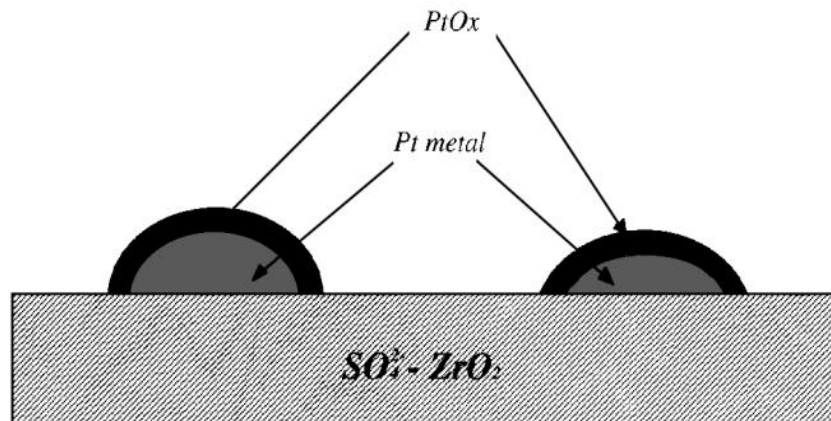


Рисунок 1.8 – Предполагаемая модель платиновых частиц на поверхности SO_4/ZrO_2 [109]

Vijaya и соавторы также использовали метод EXAFS/XANES, чтобы исследовать состояние платины в сульфатциркониевых катализаторах, приготовленных разными способами [110]. Они считают, что температура прокаливания SO_4/ZrO_2 влияет на состояние Pt. В образцах, прокаленных перед нанесением металла при $550\text{ }^\circ\text{C}$ и восстановленных при $300\text{ }^\circ\text{C}$, обнаружены преимущественно связи Pt-S. Повышение температуры прокаливания сульфатированного диоксида циркония до $650\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к получению катализатора, в котором около 90% платины находится в металлическом состоянии.

Исследования образца $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, прокаленного при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в токе воздуха, методом ИК-спектроскопии диффузного отражения показали, что платина в основном находится в виде Pt^{4+} , с примесями Pt^{2+} , Pt^+ , Pt^0 [103]. Обработка образца в токе H_2 при $200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению платины. При этом наблюдается подавление образования мостиковых комплексов CO-Pt, сдвиг полос поглощения, соответствующих линейно связанным атомам CO с Pt^0 в область более высоких частот, а также образование (или стабилизация) катионных форм Pt^+ , $\text{Pt}^{\delta+}$. Показано, что поверхностные комплексы CO с частицами платины в сульфатированных системах менее устойчивы, чем в Pt/ZrO_2 [111].

Из вышеизложенного следует вывод, что влияние добавок Pt на активность и стабильность сульфатциркониевых катализаторов проявляется не во всех случаях и зависит от параметров приготовления SO_4/ZrO_2 и $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, а также от условий обработки промотированного катализатора. Необходимо отметить, что важным условием стабильной работы $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ является проведение реакции в среде H_2 .

Исследованию промотирования палладием катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония для реакций изомеризации алканов $\text{C}_4\text{-C}_7$ посвящено небольшое количество работ [23, 89, 112–122].

Первые работы, в которых исследованы каталитические свойства систем $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, были посвящены изомеризации бутана [89, 120]. Nino и Arata [89] использовали катализатор $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, содержащий около 4% металла (в расчете на гидроксид циркония), перед реакцией катализатор был активирован в среде He при $T=300\text{ }^\circ\text{C}$, саму реакцию изомеризации бутана также проводили в среде He. Было показано, что конверсия бутана на промотированном Pd катализаторе в несколько раз выше, чем на SO_4/ZrO_2 . Larsen и соавторы [120] придерживаются другой точки зрения и утверждают, что $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ менее активен в реакции изомеризации бутана чем SO_4/ZrO_2 , однако они отмечают, что катализаторы, содержащие палладий, более стабильны при соотношении $\text{H}_2/\text{n-C}_4$ выше 1. Также в этой работе исследовалось состояние металла в $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ методами ИК-спектроскопии адсорбированного CO и EXAFS. Было показано, что CO практически не адсорбируется на палладиевых центрах, вследствие образования PdS при восстановлении водородом при $240\text{ }^\circ\text{C}$, по данным EXAFS объемного

сульфида палладия не формируется и Pd находится преимущественно в металлическом состоянии, таким образом, PdS присутствует в виде поверхностной пленки.

Интересные данные получены Watanabe и соавторами [115–117], которые исследовали Pt/SO₄/ZrO₂ и Pd/SO₄/ZrO₂ в изомеризации серосодержащего сырья (пентан, легкая нефтя). Они показали, что, наряду с высокой изомеризирующей активностью, катализатор Pd/SO₄/ZrO₂ имеет высокую десульфирующую способность; стабильность его в реакциях изомеризации серосодержащего сырья значительно превышает стабильность Pt/SO₄/ZrO₂.

В работе [118] для исследования состояния металла в Pd/SO₄/ZrO₂ катализаторах изомеризации гексана использовали методы ТПВ, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, РФЭС. Было установлено, что температура восстановления оказывает большое влияние на состояние металла в палладиевых катализаторах на основе сульфатированного диоксида циркония. Металлические центры образуются при температуре около 30–70 °С и характеризуется высокой дисперсностью палладия и активностью в реакции гидрирования бензола. При температурах выше 200 °С происходит интенсивное разложение сульфата, и продукты разложения сульфата отравляют палладиевые центры. По данным РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО частицы палладия при отравлении серой окисляются лишь частично, основная часть представлена металлической фазой. Также было показано, что высокие каталитические показатели в изомеризации гексана (конверсия n-C₆ – 83,8 мас.%, выход 2,2-диметилбутана – 25,6 мас.%) достигаются на катализаторах, восстановленных при 150°С.

Изомеризация бутана на сульфатциркониевых катализаторах, промотированных палладием изучалась в работе [119]. Было показано, что Pd/SO₄/ZrO₂ обеспечивают высокую конверсию и селективность, стабильная работа катализатора поддерживалась в течение 90 часов без потери активности. Исследования состояния металла в данных системах методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показали, что после окислительной обработки при 400 °С палладий находится в заряженном состоянии Pd⁺ и Pd²⁺. Обработка в среде водорода при 150°С приводит к восстановлению палладия до Pd⁰ и Pd⁺.

Изучение влияния окислительной и восстановительной обработок, концентрации металла на состояние палладия в сульфатциркониевых катализаторах методом ИК-спектроскопии диффузного отражения проведено в [121]. В образце, окисленном при 400 °С, наблюдается высокоинтенсивная полоса поглощения $\nu(\text{CO})$ при 2170 см⁻¹, свидетельствующая о том, что палладий в основном находится в заряженном состоянии Pd²⁺. Обработка водородом при 100°С приводит к частичному восстановлению палладия до Pd⁺ (полоса поглощения $\nu(\text{CO})$ при 2150 см⁻¹). По мнению авторов, взаимодействие металл-носитель в данных системах характеризуется как сильное, о чем свидетельствует повышенная устойчивость палладия к

восстановлению. На поверхности $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ наблюдаются положительно заряженные частицы Pd^+ и $\text{Pd}^{\delta+}$ (частично положительный заряд). Кислотные протоны и поверхностные соединения серы оказывают значительное влияние на состояние палладия в катализаторе, которое тем заметнее, чем меньше размер частицы металла и выше степень окисления серы в соединении (рисунок 1.9).

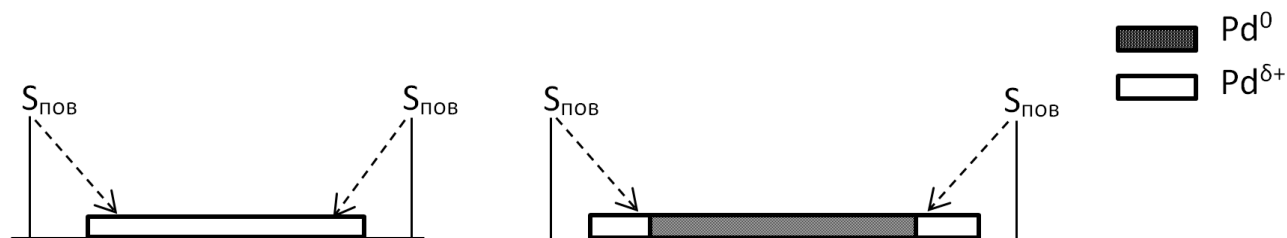


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение взаимодействия частиц палладия разного размера с поверхностными соединениями серы [121]

Исследованию палладиевых катализаторов на основе $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции изомеризации пентана посвящены статьи [122, 123]. Авторами было показано, что $\text{Pd}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы при температуре реакции 240 °С обеспечивают высокий выход изопентана (до 64 мас.%), при этом работа без потери активности зафиксирована в течение 100 ч. Изучая влияние концентрации Pd и Al в катализаторах, содержание палладия варировали в ряду (0,01; 0,05; 0,1; 0,15 мас.%), а оксида алюминия (1; 2,5; 5 мас.%). Наиболее активными оказались образцы содержащие 0,05 мас.% Pd и 2,5 мас.% Al_2O_3 . Исследуя $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы методами ТПВ, ТПД NH_3 , ИК-спектроскопии, авторы пришли к выводу, что добавка Pd может способствовать образованию новых кислотных центров, повышает кислотность катализатора, улучшает его окислительно-восстановительные свойства, предотвращает разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. По данным РФЭС в спектре катализатора, содержащего 0,05 мас.% Pd, наблюдается дублетный пик 334,9 и 340,1 эВ, который соответствует металлическому палладию.

1.1.6 Водород как активный участник процесса изомеризации

Как видно из содержания предыдущего раздела, одной из важных функций платины может быть ее участие в процессах, связанных с участием в процессе изомеризации водорода. Известно, что реакция изомеризации пентана на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ протекает в атмосфере водорода, но не протекает в атмосфере азота. В то же время бутан, в отличие от более тяжелых

углеводородов, подвергается изомеризации и в атмосфере азота, но катализатор заметно дезактивируется уже через 10 минут процесса [91]. Таким образом, водород является важным участником реакции изомеризации алканов. Проводя изомеризацию бутана на дейтерированном SO_4/ZrO_2 , Xu et al. [124] показали, что в получаемых продуктах присутствует не более одного атома дейтерия, из чего было сделано предположение, что молекула бутана адсорбируется на поверхности в виде алкокси-групп, либо карбениевых ионов, и скорость адсорбции алканов значительно уступает скорости обмена поверхности с водородом. Исследование адсорбции алканов на дейтерированных цеолитах и изотопного обмена с поверхностью показало, что дейтерий поверхности способен взаимодействовать с карбениевым ионом с образованием дейтерированного алкана. Также было предположено, что полиенильные цепочки, образующиеся в ходе реакции, способствуют диффузии водорода по поверхности [125], то есть, несмотря на то, что полиены являются предшественниками кокса и, соответственно, их образование приводит к дезактивации катализаторов, незначительная концентрация таких молекул на поверхности может приводить и к положительному эффекту. Эффект ускорения изотопного обмена с поверхностью цеолитов при наличии даже следов олефинов был обнаружен также Pieterse et al. [126]. В то же время в сульфатциркониевых катализаторах реакция образования аллильных катионов, затем уплотняющихся до кокса, конкурирует с изомеризацией и приводит к дезактивации катализаторов [127]. Диффузия водорода по поверхности катализатора обнаружена и в смешанных катализаторах. Метод механического смешения двух фракций образцов, содержащих различные функции (в данном случае – кислотную и металлическую) был использован Vasina et al. [128], для изучения реакций изомеризации алканов $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ на различных смешанных катализаторах. Было показано, что такие катализаторы характеризуются более высокой селективностью, чем традиционные, хотя и уступают в активности. King et al. [129] сравнивали скорость изомеризации гептана на механической смеси цеолитов, содержащих нанесенную платину и тех же цеолитов, не содержащих платины, с чистым катализатором Pt/цеолит. Механическая смесь, несмотря на более низкое содержание платины, показывала более высокие результаты, что объяснялось более быстрой адсорбцией и десорбцией гептана на цеолите, не содержащем платины.

Сравнивая протекание реакции изомеризации гексана на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ и $\text{Pt}/\text{WO}_4/\text{ZrO}_2$, Iglesia et al. [96] обнаружили различие в порядках реакции по гексану и водороду, которые составили, соответственно, 0,9 и -0,5 для $\text{Pt}/\text{WO}_4/\text{ZrO}_2$ и 0,2 и 1,0 для $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$. Кроме того, на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ не наблюдалось внедрения дейтерия из газовой фазы в продукты реакции. На основе полученных данных был сделан вывод, что окисленная и осерненная платина в составе $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ проявляет меньшую способность диссоциативно адсорбировать водород, чем восстановленная платина в составе $\text{Pt}/\text{WO}_4/\text{ZrO}_2$. Этот вывод был подтвержден увеличением

скорости изомеризации гексана на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ при добавлении адамантана в качестве донора водорода, тогда как на протекание изомеризации на $\text{Pt}/\text{WO}_4/\text{ZrO}_2$ адамантан не оказывал никакого эффекта. Также было показано, что на WO_4/ZrO_2 изотопный обмен способен протекать и в отсутствие платины [130].

Tomishige et al. [131] показали, что порядок реакции изомеризации бутана по водороду меняется при изменении температуры и давления – при 250 °С и давлениях выше 0,16 МПа порядок равен -1, при 300 °С и давлениях ниже 0,16 МПа – нулевой. На основе полученных данных было сделано предположение о смене лимитирующей стадии при изменении условий процесса, хотя полученный эффект может также объясняться и изменением состояния платины при повышении температуры до 300 °С из-за восстановления сульфатных групп и осернения платины. Также они показали, что катализаторы, полученные путем механического смешения фракций Pt/SiO_2 и SO_4/ZrO_2 , являются более активными в реакции изомеризации пентана, чем индивидуальные компоненты, причем на основании обнаруженных существенных различий в активности образцов в зависимости от фракций исходных компонентов был сделан вывод об участии спилловера водорода в процессе реакции. Необходимость непосредственного контакта доказывается также тем, что смесевые образцы, дезактивированные при протекании реакции в среде азота, а затем реактивированные путем выжигания кокса, показывали активность только после дополнительного таблетирования, что объясняли расклинивающим эффектом кокса, образующегося на поверхности SO_4/ZrO_2 , а после выжигания приводящего к образованию трещин между компонентами механической смеси. Также полученные данные показали возможность более широкого исследования влияния состояния платины на реакцию изомеризации алканов на сульфатированном диоксиде циркония.

Duchet et al. [78] показали, что с ростом давления водорода скорость изомеризации гексана проходит через максимум, причем положение максимума сдвигается в сторону больших давлений с ростом давления гексана. Предположено, что основная роль водорода состоит в ускорении десорбции карбениевого иона, и при определенном соотношении давлений водорода и гексана может наблюдаться десорбция непрореагировавшего гексана. С другой стороны, Nattori предположил, что образующиеся при гетеролитической диссоциации водорода на платине протоны непосредственно являются активными центрами, на которых протекает реакция изомеризации. Он же предложил концепцию «протонного кислотного центра», которая состоит в том, что водород диссоциирует на платине, путем спилловера транспортируется на поверхность носителя и окисляется сульфатными группами, а затем располагается на поверхности диоксида циркония [132]. Эта идея была продолжена и видоизменена Demirci et al. [133], которые предложили рассматривать аддукты протон-металл в качестве активных центров, действующих при давлениях ниже атмосферного. Исследуя катализаторы

Pt/WO₄/ZrO₂, Hua et al. [134] предположили перенос гидрид-ионов от платины к карбениевым ионам, адсорбированным на кислотных центрах. Föttinger et al. [135] рассматривали в качестве активных центров аддукты протон-металл вблизи сульфатных групп и гидрид-ионы, связанные с ЛКЦ. Также было показано, что в процессе реакции алканы не обнаружены ни на гидроксильных группах поверхности, ни на сульфатных группах, что косвенно свидетельствует об их адсорбции на платине.

Исследование адсорбции водорода на образцах SO₄/ZrO₂, Pt/ZrO₂ и Pt/SO₄/ZrO₂ показало, что введение как платины, так и сульфатных групп приводит к значительному увеличению стехиометрии адсорбции водорода. Satoh et al. [136] предположили спилловер протонов от платины к сульфатным группам поверхности, не останавливаясь, однако, на механизме образования протонов. Tomishige et al. [131] также предположили наличие спилловера, но не протонов, а атомарного водорода. По их мнению, водород на платине гомолитически диссоциирует с образованием атомов водорода, которые путем спилловера переносятся на поверхность катализатора, где окисляются до протонов, а затем переносятся на Льюисовские кислотные центры и формируют протонные активные центры, как показано на рис. 1.10, что приводит к значительному увеличению количества активных центров в реакции изомеризации алканов. Таким образом, согласно этой теории, активность катализаторов можно контролировать с помощью изменения давления водорода. Однако механизм окисления атомов водорода до протонов остается под вопросом, кроме того, единственным возможным окислителем на поверхности сульфатированного диоксида циркония являются сульфатные группы, а, как показано ранее, их восстановление приводит к дезактивации катализатора.

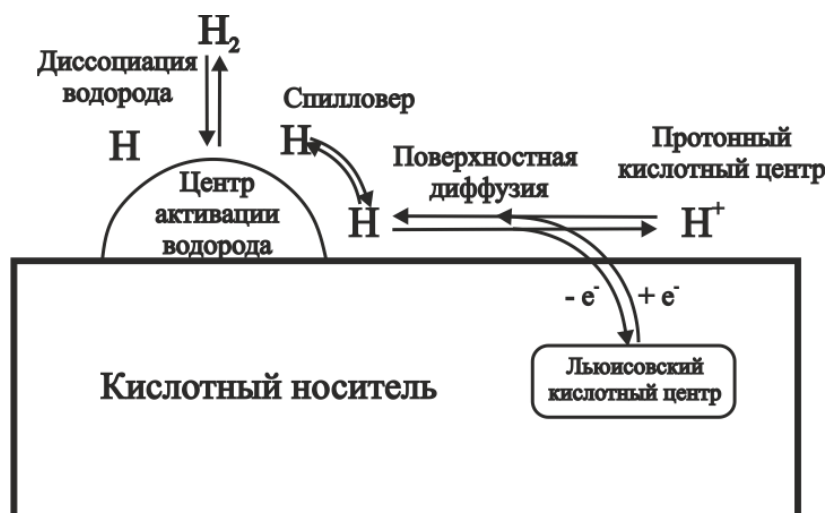


Рисунок 1.10 – Модель гомолитической диссоциативной адсорбции водорода со спилловером и участием ЛКЦ в окислении атомов водорода с образованием протонных кислотных центров

Løften et al. [137], исследуя кинетику изомеризации гексана на Pt/SO₄/ZrO₂, показали, что определенные порядки реакции по водороду и гексану, равные, соответственно, -1,0 и 0,9, отличаются от соответствующих порядков для SO₄/ZrO₂, не содержащего платины, которые равны 1,0.

Оригинальная концепция активного центра в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂ была предложена Demirci et al. [133]. Исследование кинетики реакции изомеризации гептана показало, что порядок реакции при низких температурах при увеличении давления водорода в системе изменяется от -0,5 до 0,8, а при повышении температуры стремится к 0. По представлениям авторов, эти результаты объясняются участием при низких давлениях водорода и низких температурах особых активных центров. Так, по их мнению, гетеролитическая диссоциация водорода на платине приводит к образованию кислотного центра [H-(M_m)(H⁺)_x]^{x+} без отрыва протона от платины.

Исследуя влияние предшественника платины, Фурута показал, что катализаторы Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ в случае использования солей тетраамминоплатины характеризуются более высокой дисперсностью платины, чем в случае использования гексахлороплатиновой кислоты. В то же время различий в активности в реакции изомеризации гексана не наблюдалось, однако, при введении в сырье 6 об.% бензола катализатор, полученный с использованием солей тетраамминоплатины, показывал более высокую конверсию, чем полученный с использованием гексахлороплатиновой кислоты [138]. Полученные результаты были объяснены необходимостью высокодисперсной платины для быстрого протекания реакции гидрирования бензола, которая предотвращает образование кокса и дезактивацию катализатора.

Также известно, что температура десорбции и удельное количество водорода, десорбирующегося с поверхности катализатора, повышаются с ростом температуры адсорбции водорода. Предполагается, что этот факт связан с задержкой обратной диффузии водорода, перенесенного с платины на удаленные льюисовские кислотные центры [132]. Кроме того, влияние водорода связывают с поставкой гидрид-ионов, образующихся на платине, к карбений-иону, адсорбированному на кислотном центре, что может приводить как к снижению времени нахождения карбений-иона на кислотном центре и снижению скорости процесса гидрокрекинга, так и может являться свидетельством прямого участия платины в реакции [131].

1.1.7 Технологии процесса изомеризации пентан-гексановых фракций на различных катализаторах

Технологии производства высокооктанового компонента бензина путем изомеризации пентагексановых фракций получили распространение с использованием трех типов катализаторов.

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны и обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата. Следует отметить, что в ходе изомеризации катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCl_4) для поддержания высокой активности катализатора, и как следствие необходима щелочная промывка от органического хлорида в специальных скрубберах. Существенным недостатком является то, что данный тип катализатора очень чувствителен к каталитическим ядам (к кислородсодержащим соединениям, включая воду, к азоту) и требует обязательной предварительной гидроочистки и осушки сырья. Кроме того, возникают проблемы при регенерации [139].

Основными лицензиарами этого процесса за рубежом являются UOP и Axens. Катализатор первого поколения у UOP, I-8, впоследствии был усовершенствован в более активный катализатор марки I-80. Последними разработками компании UOP являются высокоэффективные катализаторы I-8 Plus, I-82, I-84 для процесса Penex и катализаторы I-122, I-124, используемые в процессе Butamer (процесс изомеризации бутана с целью получения сырья алкилирования – изобутана). При разработке новых катализаторов UOP ставит цель уменьшить содержание в них платины, не теряя активности, тем самым, значительно снизить эксплуатационные расходы, что является немаловажным для современной нефтепереработки [140, 141]. Катализатор IS-614A – это одна из первых разработок фирмы Axens, впоследствии на его базе был создан более совершенный катализатор – ATIS-2L продукт совместной работы с фирмой Akzo Nobel. ATIS-2L отличается более высокой активностью (октановое число изомеризата выше на один пункт), более низкой насыпной плотностью (загрузка катализатора снижается на 22 %), меньшим на 10 % содержанием платины. Следовательно, его применение является экономически наиболее привлекательным решением. Первая промышленная загрузка была в 2003 г. [142, 143]. В России лицензиарами этого процесса являются ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (НИП-3А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИП-05) [139].

Цеолитные катализаторы наименее активны и используются при более высоких температурах по сравнению с катализаторами других типов, и как следствие – низкие

октановые числа изомеризата. Однако они обладают высокой устойчивостью к отравляющим примесям в сырье и способностью к полной регенерации в реакторе установки. В технологической схеме данного процесса предусматриваются огневые подогреватели для нагрева газо-сырьевой смеси до температуры реакции. Требуется высокое отношение водорода к углеводородному сырью (наряду с изомеризацией водород тратится на гидроочистку и деароматизацию сырья), поэтому необходим компрессор для подачи циркулирующего ВСГ и сепаратор для отделения ВСГ. Основными лицензиарами процессов изомеризации на цеолитных катализаторах за рубежом являются UOP (HS-10), Axens (IP-632), Sud Chemie (Hysopar). В России – ОАО «НПП Нефтехим» (СИ-1, технология Изомалк-1), ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (СИП-2А), ОАО «ВНИИ Нефтехим» (ИПМ-02) [139, 142, 144–146].

Среди цеолитных катализаторов следует выделить катализатор Hysopar, который значительно превосходит все другие катализаторы по устойчивости к действию ядов в сырье (допустимое содержание серы составляет 100 ppm на постоянной основе и 200 ppm – в короткие промежутки времени) и является наиболее прогрессивным на мировом рынке цеолитных катализаторов [139, 147].

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов, в последние годы получили повышенный интерес, так как они сочетают в себе основные достоинства среднетемпературных и низкотемпературных катализаторов: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации. Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего ВСГ. Основными разработчиками катализаторов, содержащих сульфатированный оксид циркония, являются UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100 и PI-242) и ОАО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2). Катализатор СИ-2 по активности превышает PI-242 [139] и отличается уникальной сероустойчивостью: процесс, при необходимости, можно проводить без предварительной гидроочистки сырья. В этом случае октановое число изомеризата снижается на 2 пункта, но общий срок службы (8-10 лет) не меняется, а межрегенерационный период составляет не менее 12 месяцев. Сырье может содержать значительное количество бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе. По лицензии ОАО «НПП Нефтехим» катализатор СИ-2 производится в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» [146].

1.2 Бифункциональные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония и металлов Pt (Pd). Роль металлов Pt (Pd) в сульфатциркониевых катализаторах

Для изомеризации фракции C_5 - C_6 в промышленности используют катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония с добавками платины. На текущий момент поиск путей совершенствования катализаторов для изомеризации C_5 - C_7 углеводородов бензинового ряда обуславливает интерес к исследованиям, посвященным выяснению роли зарядового состояния активного металла с целью увеличения эффективности традиционных Pt-содержащих каталитических систем и замены платины на Pd для создания новых более эффективных катализаторов.

В настоящей работе проведено исследование роли состояния активных металлов Pt (Pd) на каталитические показатели бифункциональных катализаторов в реакции изомеризации гексана.

Для изучения роли состояния металлов Pt (Pd), мы использовали подход, основанный на исследовании сложных каталитических систем путем сравнения с более простыми и хорошо охарактеризованными катализаторами. В качестве таких модельных катализаторов мы использовали Pt(Pd)/ Al_2O_3 и Pt(Pd)/ SiO_2 образцы, в составе которых присутствуют металлические по состоянию и заряженные атомы платины (палладия), и их механические смеси с кислотными компонентами катализаторов, например, механические смеси катализатора Pt(Pd)/ Al_2O_3 с кислотным компонентом $SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$.

1.2.1 Модельные катализаторы

Палладиевые и платиновые катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, с добавкой алюминия – сложные каталитические системы. В связи с этим изучение состояния нанесенного металла в данных катализаторах и его роли в каталитических реакциях сопряжено с рядом затруднений. Поэтому мы исследовали влияние зарядового состояния Pt и Pd на показатели изомеризации на модельных механических смесях из более простых исходных компонентов. В качестве модельных систем в работе использовали «кислотный компонент» $SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$ (SZA) и «металлические компоненты» – Pt и Pd на носителях SiO_2 и Al_2O_3 . Для выявления общих закономерностей для металлнанесенных сульфатциркониевых катализаторов были приготовлены и исследованы платиновые модельные системы. Рассмотрение модельных систем начнем с платиновых катализаторов.

Катализаторы Pt(Pd)/SiO₂ использованы как катализаторы с дисперсными металлическими атомами активного металла. Образцы Pt/SiO₂ были приготовлены методом ионного обмена [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с гидроксильными группами оксида кремния. Перед исследованиями дисперсности платины, зарядового состояния методами ИК-спектроскопии, РФЭС и перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали водородом при 500°C 3 часа. По данным адсорбционного метода [149] состояние платины характеризуется как дисперсные частицы Pt⁰ (табл. 1.3).

Образец Pd/SiO₂ (табл. 1.4) был приготовлен методом пропитки по влагоемкости оксида кремния раствором H₂PdCl₄. Перед исследованиями дисперсности палладия, зарядового состояния методами ИК-спектроскопии, РФЭС и перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали водородом при 500°C 3 часа.

Таблица 1.3 – Характеристики дисперсной платины в модельных катализаторах

Образец	Содержание Pt, мас. %	Дисперсность Pt, %	Доля атомов платины в % от общего числа поверхностных атомов	
			Pt ⁰	Pt ^σ
Pt/SiO ₂	0,25	44	100	отс.
Pt/Al ₂ O ₃ (I)	0,25	87	40	60
Pt/SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ *)	0,30	16	отс.	(>100)

*) - катализатор сравнения, восстановлен водородом при 270 °C

Таблица 1.4 – Характеристики палладиевых образцов

Образец	Предшественник палладия	Содержание Pd, мас. %	Дисперсность Pd, %
Pd/SiO ₂	H ₂ PdCl ₄	0,3	37
Pd/Al ₂ O ₃	H ₂ PdCl ₄	0,4	34
Pd/SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ PdCl ₄	0,6	(>100)

Катализаторы Pt(Pd)/Al₂O₃ на оксиде алюминия были использованы в качестве модельных образцов с металлическими и заряженными атомами платины и палладия. Для приготовления катализаторов на основе Al₂O₃ (табл. 1.3) использовали порошок псевдобемита компании Sasol Germany GmbH. Перед исследованиями зарядового состояния платины и палладия методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы восстанавливали водородом при 500°C 3 часа. По данным

адсорбционного метода [148, 149] состояние платины характеризуется как дисперсные частицы Pt^0 и заряженные атомы Pt^σ с различным их количеством. Характеристики дисперсной платины в модельных катализаторах показаны в табл. 1.3, палладия – в табл. 1.4.

Сульфатированный диоксид циркония SO_4/ZrO_2 использовали в качестве кислотного компонента. «Кислотный компонент» (SZA) готовили с использованием водного раствора $ZrO(NO_3)_2$. Осаждение гидрата диоксида циркония проводили при добавлении к раствору соли циркония раствора аммиака до pH 10÷11. Полученный осадок промывали, сушили при 120°C и затем обрабатывали 12%-ным раствором серной кислоты. К подсушенному материалу добавляли гидроксид алюминия для облегчения формовки и придания прочности гранулам носителя. После сульфатирования материал сушили и прокаливали в токе осушенного воздуха при 650°C. Химический состав кислотного компонента SZA показан в табл. 1.5.

Таблица 1.5 – Химический состав $SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$

Образец	Содержание, мас.%		
	ZrO ₂	SO ₄	Al ₂ O ₃
SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	70	6	24

Катализаторы Pt(Pd)/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ с активным металлом Pt(Pd) приготовлены пропиткой кислотного компонента SZA раствором H_2PtCl_6 (или H_2PdCl_4). Затем образец сушили при 120°C и прокаливали в токе осушенного воздуха при 450°C в течение 1 часа. Перед исследованиями зарядового состояния платины (палладия) методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы Pt(Pd)/SZA восстанавливали водородом при 250°C 3 часа. Характеристики дисперсной платины (палладия) показаны в табл. 1.3. и табл. 1.4.

Модельные механических смеси готовили смешением каждого из «металлических компонентов» - Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃ с «кислотным компонентом» - SO₄/ZrO₂/Al₂O₃. Массовые соотношения «металлического» и «кислотного» компонентов в смесях варьировали в ряду 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10.

Модельные нанесенные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония на пористых носителях SiO₂ и Al₂O₃ готовили методом терморазложения сульфата циркония в порах SiO₂ и Al₂O₃ согласно методике [77]. Исходный носитель SiO₂ (Al₂O₃) пропитывали по влагоемкости раствором $Zr(SO_4)_2$ с концентрацией 202 мг Zr/мл. Образцы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120°C. Высушенные образцы прокаливали в интервале температур 600-750°C. Для увеличения количества сульфатированного диоксида

циркония число пропиток варьировали от одной до двух. В таблице 1.6 число пропиток обозначено цифрой 1 или 2. Платину наносили из расчета 0,3 мас.% Pt пропиткой по влагоемкости прокаленных образцов SZ/SiO_2 и $\text{SZ/Al}_2\text{O}_3$ водным раствором гексахлороплатиновой кислоты. После этого образцы сушили при 120°C и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500°C .

Таблица 1.6 – Химический состав нанесенных катализаторов Pt/SZ/SiO₂ и Pt/SZ/Al₂O₃

Катализатор	Количество пропиток	Содержание, мас.%		
		Pt	ZrO ₂	SO ₄
Pt/SZ/SiO ₂ -1	1	0,3	36	3,1
Pt/SZ/SiO ₂ -2	2	0,3	46	4,1
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1	1	0,3	17	6,7
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2	2	0,3	26	12

Результаты химического анализа по содержанию компонентов приведены в таблице 1.6. На SiO₂ после первой пропитки содержание ZrO₂ достигает 36 мас.%, а на Al₂O₃ 17 мас.%, что связано с различием объема пор носителей. После второй пропитки содержание активного компонента растет, содержание ZrO₂ достигает 46 мас.% на SiO₂ и 26 мас.% на Al₂O₃.

Перед исследованиями зарядового состояния платины (палладия) методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы восстанавливали водородом при 250°C 3 часа.

1.2.2 Адсорбционные свойства Pt (Pd)

Адсорбционные свойства платиновых катализаторов - оценка дисперсности, количества адсорбированного кислорода и водорода, состояния поверхностных атомов платины осуществляли с помощью методики кислородно-водородного (O₂-H₂) титрования и адсорбции кислорода [148-149]. Результаты показаны в табл. 1.7.

Количество атомов водорода, адсорбированных одним поверхностным атомом платины в образце (таблица 1.7) получено при отнесении величин H/Pt_s к дисперсности платины (расчет на один поверхностный атом Pt_s). Для расчетов использовали правило, согласно которому количество израсходованного на титрование кислорода равно сумме, состоящей из

количества хемосорбированного на платине кислорода и количества кислорода, израсходованного на превращение адсорбированного на платине водорода с образованием воды, которое можно выразить соотношением:

$$OT = OC + \frac{1}{2} HC$$

где OT – расход кислорода на титрование, ат. O/ат. Pt_t;

OC – расход кислорода на хемосорбцию платиной, ат. O/ат. Pt_t;

HC – количество хемосорбированного на платине водорода, ат. H/ат. Pt_t.

Таблица 1.7 – Адсорбционные характеристики платины в модельных катализаторах, восстановленных водородом при 500°C

Катализатор	Поглощение кислорода, ат.О./ат. Pt _t		Дисперсность Pt _s /Pt _t , % ²	Количество адсорбированного водорода, ат./ат.	
	OT	OC		H/Pt _t	H/Pt _s
Pt/SiO ₂	0,66	0,45	44	0,42	0,96
Pt/Al ₂ O ₃ (I)	1,30	0,60	87	1,40	1,61
Pt/Al ₂ O ₃ (II)	1,50	0,48	100	2,04	2,04
Pt/SZA ¹	0,24	0,02	16	0,44	2,75

Примечание:
¹ – восстановлен водородом при 270°C.
² – Pt_s и Pt_t – количество поверхностных атомов платины и общее количество атомов платины, соответственно

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что удельная хемосорбция водорода в модельных катализаторах связана с состоянием платины и изменяется от H/Pt_s = 1 (модельный катализатор Pt/SiO₂, состояние Pt⁰ – 100 %) до величин, лежащих в диапазоне от H/Pt_s = 1,61 (для образца Pt/Al₂O₃ (I), состояние Pt^σ – 60 %), см. таблицу 1.3. Соотношение H/Pt_s для катализатора Pt/SZA составляет 2,75 (состояние Pt^σ формально превышает 100 %) что, по-видимому, свидетельствует об иной стехиометрии адсорбции для этих систем по сравнению с Pt/Al₂O₃, для которых установлены соотношения H/Pt = 2 и O/Pt = 0,5, характеризующие состояние платины, обозначаемое как Pt^σ (поверхностный комплекс Pt^σO_xCl_y в катализаторах) [150].

Из таблицы видно, что величина поглощения кислорода на титрование OT в катализаторе Pt/SZA в 5-6 раз ниже, чем в модельных алюмоплатиновых образцах. Рассчитанная дисперсность 16 % так же значительно ниже и носит «кажущийся» характер (табл. 1.7). Величина «кажущейся» дисперсности была небольшая, начиная с самых невысоких температур восстановления 150 °C. По-видимому, это связано с тем, что на поверхности

платины в Pt/SZA после активации образуются соединения типа сульфидов платины PtS, делая таким образом ее изначально недоступной для хемосорбции газов.

Адсорбционные свойства палладиевых катализаторов. Оценки дисперсности, количества адсорбированного кислорода и водорода, состояния поверхностных атомов палладия осуществляли с помощью методики кислородно-водородного (O_2-H_2) титрования и адсорбции кислорода [148].

В табл. 1.8 показаны величины поглощения кислорода при хемосорбции (ОС) и при титровании преадсорбированного на палладии водорода (ОТ) для серии модельных катализаторов.

Таблица 1.8 – Адсорбционные характеристики Pd в катализаторах

Катализатор	Поглощение кислорода, ат. О/ат. Pd _t *		ОТ/ОС	Дисперсность, Pd,%	Количество адсорбированного водорода, ат. Н/ат. Pd _s
	ОТ	ОС			
Pd/SiO ₂	0,55	0,36	1,5	37	1,0
Pd/Al ₂ O ₃	0.51	0.17	3,0	34	2,0
Pd/SZA	1.65	0.21	7.9	>100	2.6

**) Pd_t общее число атомов палладия и Pd_s число поверхностных атомов палладия*

Отношение количества кислорода, израсходованного при реакции титрования, к величине адсорбированного кислорода ОТ/ОС в таблице для катализатора на основе оксида кремния составляет 1,5, что является характерным для металлического состояния поверхностных атомов согласно адсорбционному методу [148]. Величина ОТ/ОС выше 1,5 единиц свидетельствует о протекании реакции при хемосорбции и титровании с участием заряженных атомов металла [150].

В таблице 1.8 показаны величины хемосорбции водорода на один поверхностный атомом палладия, которые рассчитаны из данных O_2 -адсорбции и ($O_2-H_{\text{хем}}$)-титрования. Величина удельного поглощения водорода поверхностными атомами палладия $H/Pd_s = 1,0$ для катализатора Pd/SiO₂ указывает на возможность отнесения состояния поверхностных атомов палладия в этих катализаторах к атомам Pd⁰. Для катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd/SZA соотношение ОТ/ОС составляет 3,0 и 7,9, что характерно для атомов в окисленном состоянии. Причем степень окисления в Pd/SZA существенно выше, чем в Pd/Al₂O₃. Величина удельного поглощения водорода H/Pd_s для этих катализаторов составила 2 ат/ат и 2,6 ат/ат, что также свидетельствует в пользу окисленного состояния палладия в данных образцах.

1.2.3 Текстуальные характеристики модельных катализаторов

Исследование параметров пористой структуры образцов проводили на приборе Sorptomatic-1900 по изотермам адсорбции азота. В таблице 1.9 приведены параметры пористой структуры катализаторов и носителей. Модельные катализаторы имеют хорошо развитую структуру пор. После внесения Pt (Pd) величины удельной поверхности, объема пор и эффективного радиуса практически не изменяются по сравнению с исходными носителями.

Таблица 1.9 – Характеристики пористой структуры модельных и нанесенных катализаторов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{\Sigma пор}, см^3/г$	$R_{эф}, нм$
Модельные катализаторы			
SiO ₂	340	0,98	6
Al ₂ O ₃	154	0,65	7
Pt(Pd)/SiO ₂	340	0,98	6
Pt(Pd)Al ₂ O ₃	154	0,65	7
Pt(Pd)SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	114	0,34	11
Нанесенные на SiO ₂ сульфатциркониевые катализаторы *			
SiO ₂	340	0,98	6
Pt/SZ/SiO ₂ -1	172	0,40	5
Pt/SZ/SiO ₂ -2	147	0,36	5
Нанесенные на Al ₂ O ₃ сульфатциркониевые катализаторы *			
Al ₂ O ₃	154	0,65	7
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1	110	0,36	6,3
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2	59	0,15	5

*) цифрой указано количество пропиток носителя активным компонентом

Внесение активных компонентов в поры оксида кремния и алюминия в процессе приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов заметно уменьшает физическую поверхность катализаторов по сравнению с исходными носителями. Из данных таблицы видно, что однократная пропитка носителей насыщенным раствором Zr(SO₄)₂

приводит к заполнению пористого пространства носителей – уменьшается удельная поверхность и объем пор. Повторная пропитка катализатора на основе SiO_2 приводит к уменьшению удельной поверхности с 172 до 147 $\text{м}^2/\text{г}$ и уменьшению объема пор с 0,4 до 0,36 $\text{см}^3/\text{г}$. Повторная пропитка Al_2O_3 приводит к более значительным изменениям текстурных характеристик. Удельная поверхность и объем пор уменьшаются практически в два раза.

1.2.4 Фазовый состав сульфатциркониевых катализаторов

Для катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония важнейшей характеристикой является фазовый состав. Для получения активных катализаторов важно добиться стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония.

По результатам исследований полученных массивных сульфатциркониевых катализаторов (рис. 1.11) содержание тетрагональной фазы в них составляет 95 %. При этом, размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, составляет 6 нм (табл. 1.10).

Таблица 1.10 – Фазовый состав $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	Фазовый состав ZrO_2 , вес. %		Размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$, нм
	$t\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$	
$\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	95	5	6

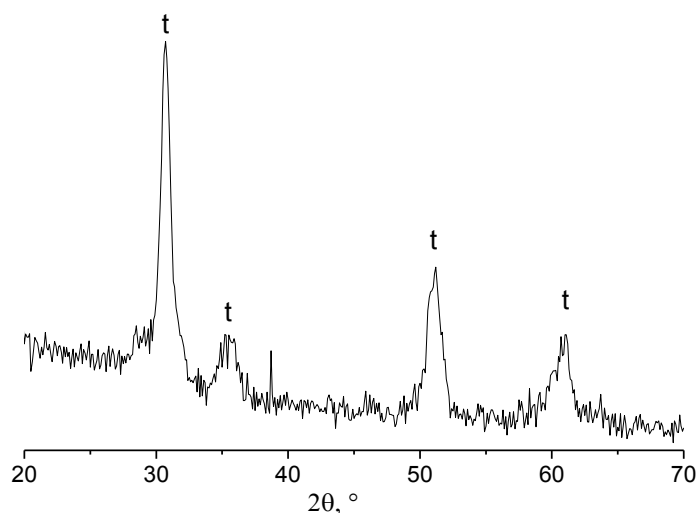


Рисунок 1.11 – Дифрактограмма образца Pt/SZA . t – тетрагональная фаза ZrO_2

Результаты рентгенофазового анализа нанесенных катализаторов представлены на рис. 1.12. На дифрактограммах образцов на основе SiO_2 (рис. 1.12а) наблюдаются пики, характерные для кристаллических фаз оксида циркония – моноклинной ($m\text{-ZrO}_2$) и тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$). Для катализатора, приготовленного однократной пропиткой SiO_2 , интенсивность пиков $t\text{-ZrO}_2$ превышает интенсивности $m\text{-ZrO}_2$, что может свидетельствовать о преобладании в данном образце тетрагональной фазы. Диспергирование $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ на поверхности носителя приводит к формированию мелких первичных частиц ZrO_2 , что способствует стабилизации метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 [151]. В образце с двукратной пропиткой преобладает $m\text{-ZrO}_2$. Вероятно, увеличение количества SZ после второй пропитки приводит к укрупнению размеров первичных частиц, что в итоге способствует формированию моноклинной фазы ZrO_2 [151].

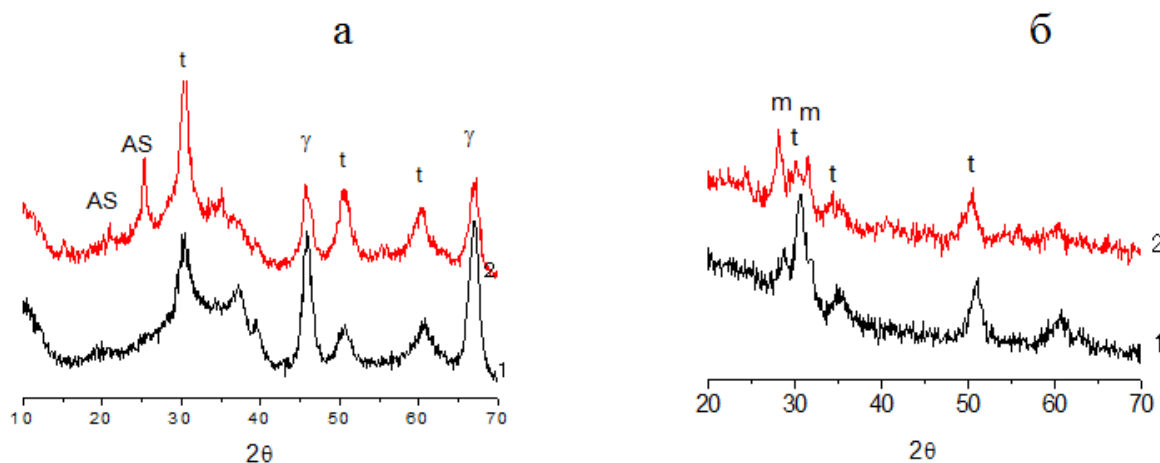


Рисунок 1.12 – Дифрактограммы нанесенных образцов на SiO_2 (а) и на Al_2O_3 (б) прокаленных при 750°C . 1 – одна пропитка, 2 – две пропитки, t – тетрагональная фаза ZrO_2 , m – моноклинная фаза ZrO_2 , γ – гамма- Al_2O_3 , AS – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

На дифрактограмме образца на основе Al_2O_3 (рис. 1.12 б) после однократной пропитки наблюдаются пики, характерные для $t\text{-ZrO}_2$, и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уширение пика в области углов 2θ $27\text{--}34^\circ$, соответствующего $t\text{-ZrO}_2$, свидетельствует о том, что часть ZrO_2 находится в рентгеноаморфном состоянии. В образце с двукратной пропиткой кристалличность $t\text{-ZrO}_2$ увеличивается, а интенсивность пиков, соответствующих $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уменьшается, при этом появляются рефлексы, соответствующие фазе сульфата алюминия. На основании этих данных можно сделать вывод, что при повторной обработке раствором $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ образца, нанесенного на Al_2O_3 , происходит глубокое взаимодействие предшественника активного компонента с носителем, которое приводит к формированию фазы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

1.2.5 Исследование локализации металлов Pt(Pd) методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследования формирования частиц Pt выполнены методом электронной микроскопии высокого разрешения. Исследования выполнены с привлечением Pt(Pd)-содержащих образцов:

- модельный катализатор 4,5 мас.% Pt/ZrO₂;
- катализатора 1 мас.% Pt/SZA и 1,6 мас.% Pd/SZA;
- нанесенные катализаторы 1 мас.% Pt/SZ/SiO₂ и 1 мас.% Pt/SZ/Al₂O₃

Катализатор Pt/ZrO₂

По данным электронной микроскопии в модельном катализаторе Pt/ZrO₂, содержащем 4 мас.% платины, наблюдается бидисперсное распределение частиц Pt: - крупные частицы размером ~15 нм, приплюснутые в местах контакта с ZrO₂, (рисунок 1.13а) и дисперсные плоские частицы размером 1÷3 нм (рисунок 1.13б).

Крупные частицы Pt размером 10-15 нм (рисунок 1.13а) имеют сферическую уплощенную у основания форму, как будто частица Pt «расплывается», «приклеена» к поверхности оксида циркония, что указывает о наличии взаимодействия между ними.

Мелкие частицы Pt размером 1-3 нм (рисунок 1.13б) представлены в виде тонких эпитаксиальных пленок, сформированных на поверхности *t*-ZrO₂. Подтверждением данного эффекта является появление трансляционного муара с параметром 0,83 нм (рисунок 1.13в), который возникает вследствие эпитаксии с наложением решеток Pt и ZrO₂.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об эффекте взаимодействия Pt с тетрагональной фазой *t*-ZrO₂, который проявляется в формировании плоских частиц в виде эпитаксиальных образований.

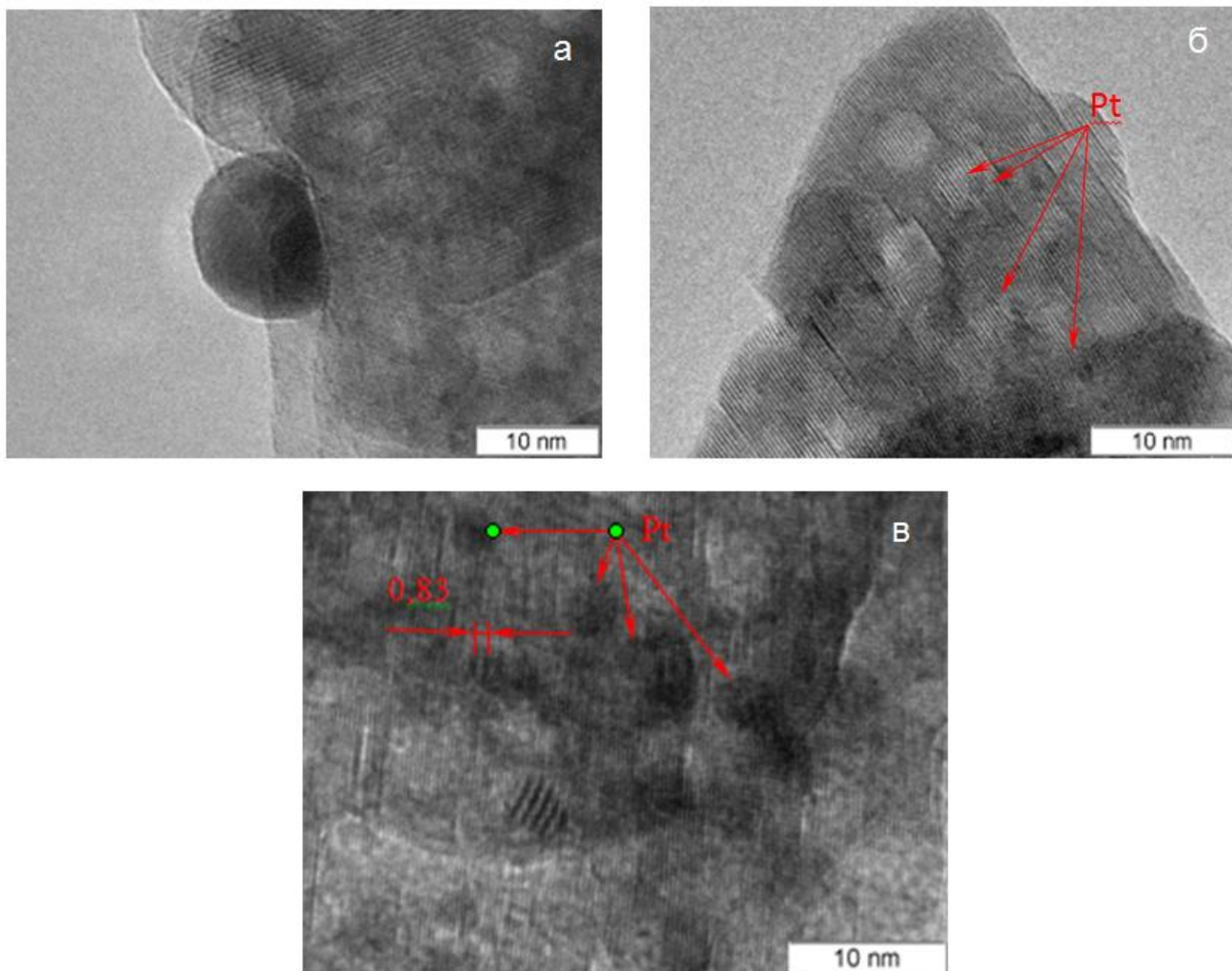


Рисунок 1.13 – Снимки ЭМ катализатора 4,5% Pt/ZrO₂: крупная частица Pt (а); частицы Pt плоской формы (б); мелкие частицы Pt, муар (частный случай проявления явления интерференции), возникающий при эпитаксиальном взаимодействии частиц Pt и ZrO₂ (в)

Катализаторы Pt(Pd)/SZA

Исследования были проведены на образцах Pt/SZA и Pd/SZA содержащих металл (Pt(Pd)) в количестве 1 мас.% и 1,6 мас.% соответственно.

При исследовании катализатора Pt/SZA и Pd/SZA методом ПЭМ было обнаружено, что основная часть катализаторов представляет собой частицы кристаллического *t*-ZrO₂, наблюдаемые межплоскостные расстояния близки к (011) 2.9502Å, (002) 2.5750Å, (012) 2.0953Å тетрагонального ZrO₂ (рисунки 1.14 и 1.15). Размер частиц *t*-ZrO₂ от 8-15 нм и крупнее (по данным РФА размер ОКР *t*-ZrO₂ 6 нм, таблица 1.10). Отдельная фаза Al₂O₃ не была обнаружена. Как видно из представленных снимков, Pt локализована на поверхности *t*-ZrO₂, размер частиц Pt составляет 1-2 нм и меньше (рисунок 1.14).

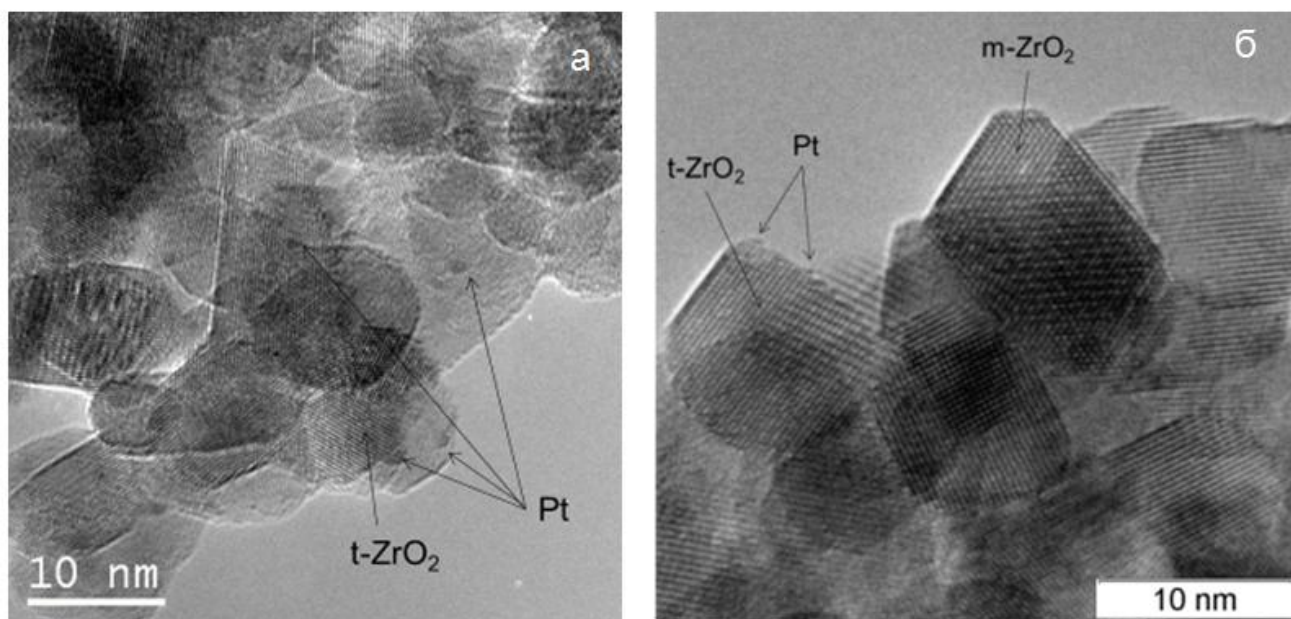


Рисунок 1.14 – ЭМ снимки катализатора Pt/SZA

По данным микроскопических исследований образца Pd/SZA частицы Pd расположены на поверхности t-ZrO₂, размер частиц Pd составляет 1-2 нм и меньше (рисунок 1.15).

Для определения гомогенности распределения Zr, Al, Pt(Pd) образцы исследовали в сканирующем режиме (STEM) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS. Изображение поверхности катализатора Pt/SZA, которое было получено в режиме сканирования, представлено на рис. 1.16 (а). Данные EDX-картирования этого участка приведены на рис. 1.16 (б). Как видно из картирования, наблюдается равномерное распределение платины без образования крупных агрегатов.

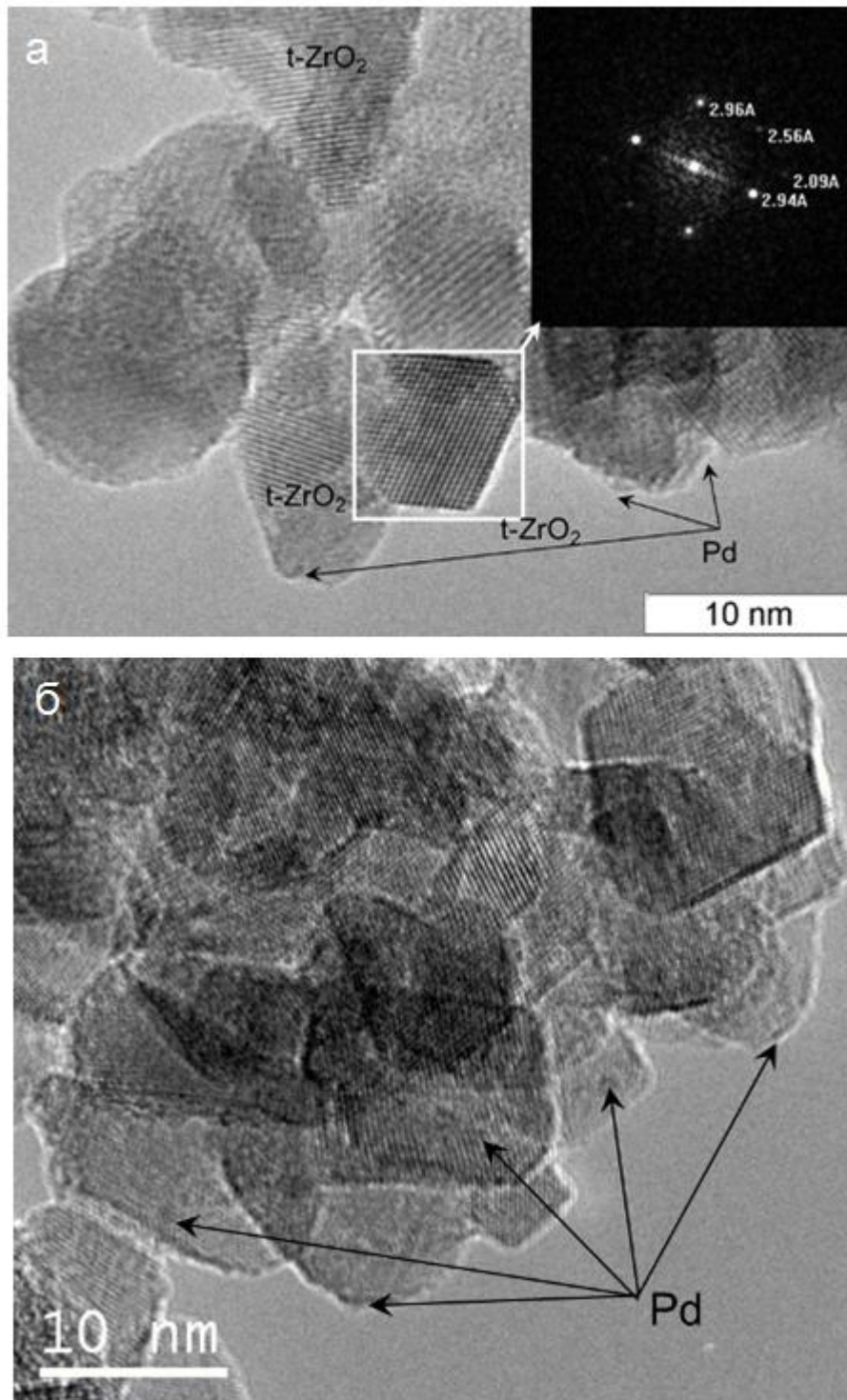


Рисунок 1.15 – ЭМ снимки катализатора Pd/SZA

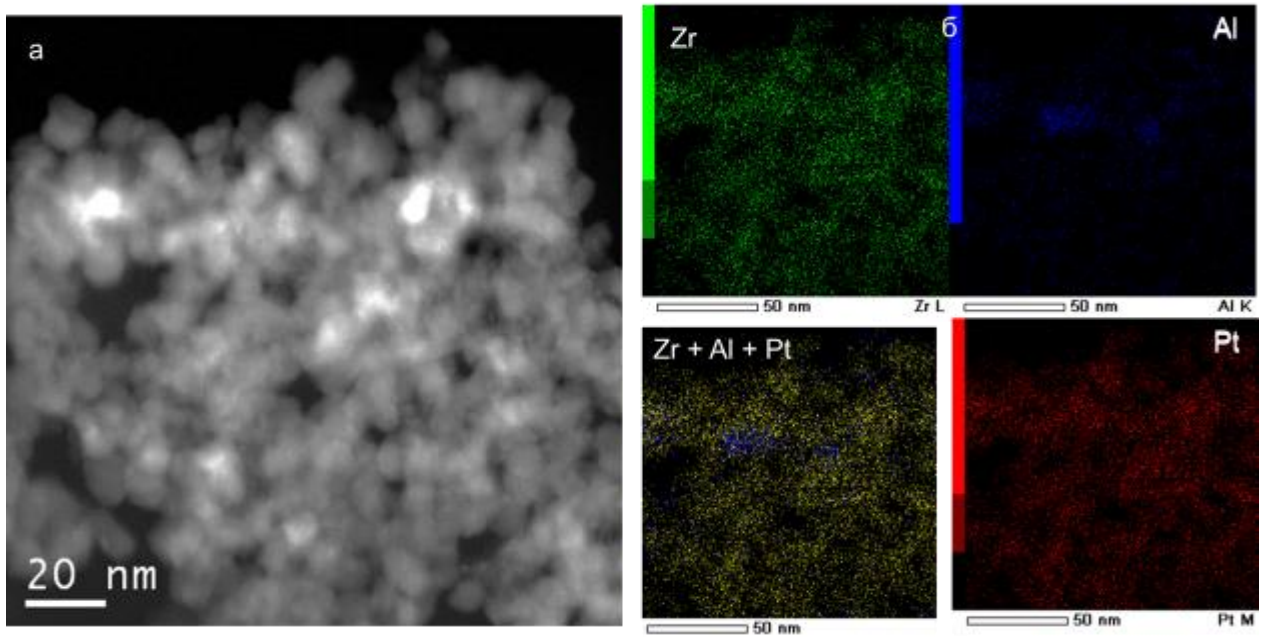


Рисунок 1.16 – СЭМ изображение (а) и картирование по элементам Zr, Al, Pt (б)

СЭМ изображение образца Pd/SZA с EDX-картированием показано на рисунке 1.17. Из данных картирования видно, что для палладия (как и для платины) наблюдается равномерное распределение частиц в образце.

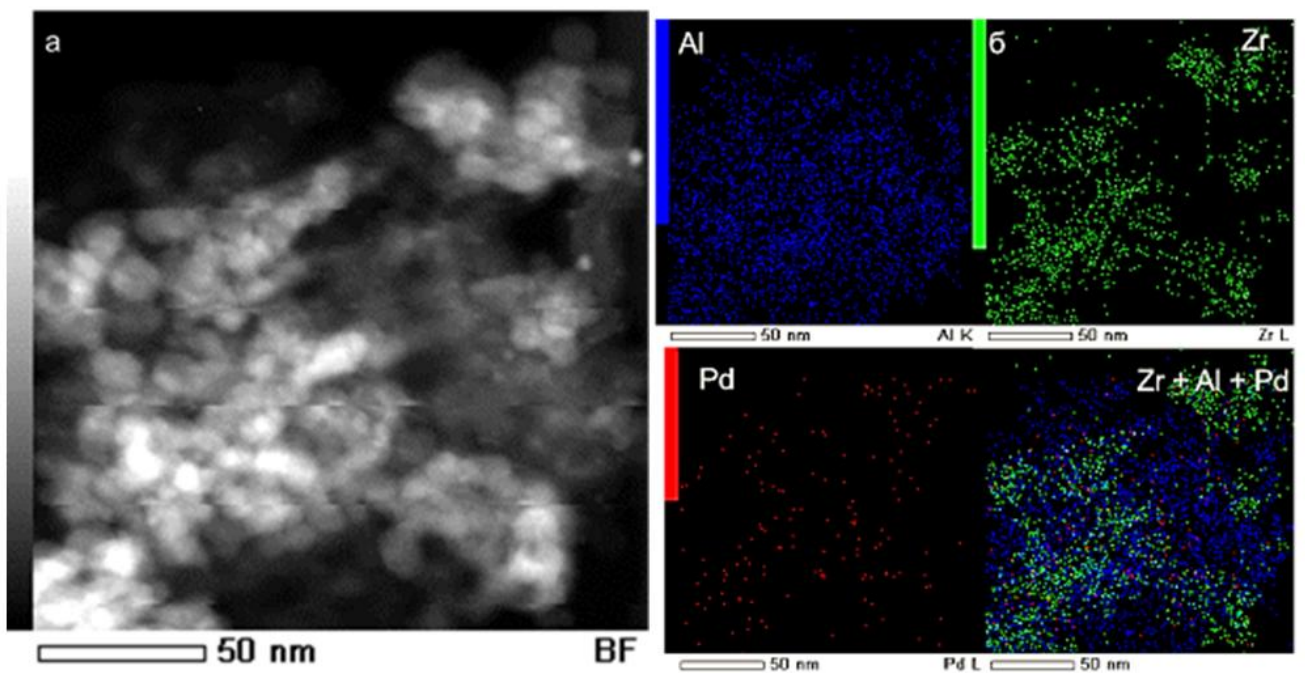


Рисунок 1.17 – СЭМ изображение (а) и картирование по элементам Zr, Al, Pd (б)

Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы Pt/SZ/SiO₂ и Pt/SZ/Al₂O₃

На снимке нанесенного образца 1,0 мас.% Pt/SZ/SiO₂ (рисунок 1.18а) присутствует аморфный носитель SiO₂, на поверхности которого распределены частицы *t*-ZrO₂ размером 8-15 нм (согласно данным РФА ОКР образца 8,3 нм). Мелкие плоские частицы Pt размером 1-3 нм локализованы на поверхности именно *t*-ZrO₂, а не на оксиде кремния.

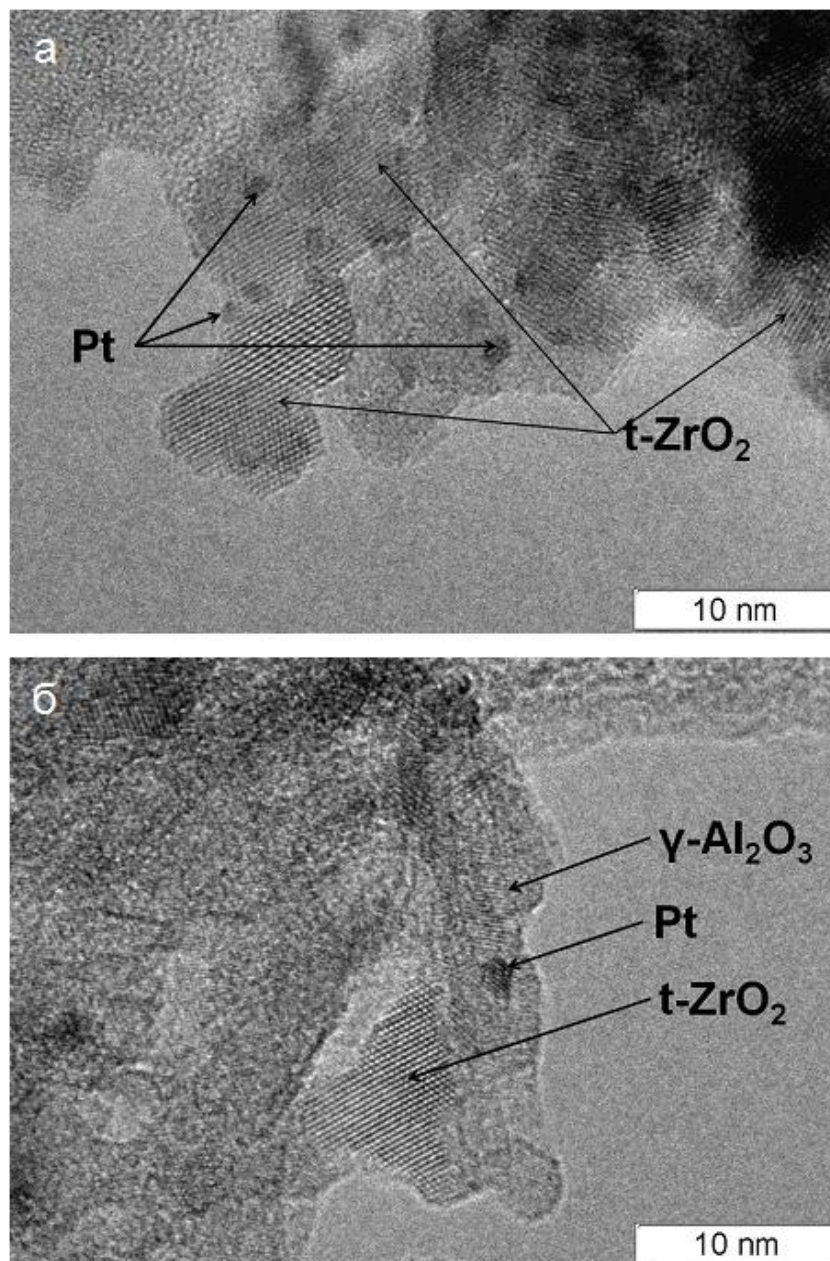


Рисунок 1.18 – ЭМ снимки нанесенных катализаторов Pt/SZ/SiO₂ (а) и Pt/SZ/Al₂O₃ (б)

В образце катализатора 1,0 мас.% Pt/SZ/Al₂O₃ (рисунок 1.18б) можно наблюдать фазы носителя Al₂O₃, частицы *t*-ZrO₂ размером 10-15 нм, а также мелкие частицы Pt размером 1-3 нм. При этом платина обнаруживается как на поверхности *t*-ZrO₂, так и на поверхности носителя Al₂O₃.

1.2.6 Состояние металлов по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Pt-содержащие катализаторы

Для изучения зарядового состояния поверхностных атомов Pt использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО с применением методики диффузного отражения (ИКС-ДО) на Фурье спектрометре Shimadzu 8300 с приставкой диффузного отражения DRS-8000.

Адсорбцию оксида углерода проводили при комнатной температуре. После выдержки катализатора 10 мин газовую фазу откачивали при комнатной температуре и проводили измерение при комнатной температуре. В некоторых случаях производили вакуумирование образца с адсорбированным СО при повышенной температуре. ИК-спектры регистрировали после охлаждения образца до комнатной температуры.

При исследовании образца 4,5 мас.% Pt/ZrO₂ методом просвечивающей электронной микроскопии (раздел 1.7, рис. 1.13) было обнаружено бидисперсное распределение частиц Pt. Показано, что мелкие частицы Pt локализованы на поверхности тетрагонального ZrO₂.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1.19) после адсорбции при комнатной температуре наблюдаются полосы 2133, и 2095 см⁻¹, относящиеся к комплексам СО с платиной Pt⁺ и Pt⁰, соответственно. Комплекс Pt⁰ относится к очень мелким частицам платины, имеющим незначительно пониженную электронную плотность. Это видно из того, что полоса выше, чем 2080 см⁻¹, что характерно для крупных частиц металла. При вакуумировании при температуре 100°C, комплексы СО-Pt⁺ сохраняются, а полоса 2095 см⁻¹ смещается до 2080 см⁻¹, что доказывает, что в образце имелась и грубодисперсная платина. Вакуумирование при температуре 200°C привело к полной десорбции СО с металлической платины, а СО на Pt⁺ частично удержался (полоса 2133 см⁻¹).

Спектры адсорбированного СО после вакуумирования при комнатной температуре для катализатора Pt/Al₂O₃ показаны на рис. 1.20. Результаты разложения спектра показаны в табл. 1.11. Наблюдаются полосы поглощения 2094 см⁻¹, относящиеся к металлическим дисперсным атомам Pt⁰ и п.п. 2128 см⁻¹, 2172 см⁻¹, относящиеся к окисленным атомам платины.

В спектре образца Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ (рис. 1.21) наблюдаются полосы поглощения 2099 см⁻¹, 2120 см⁻¹, 2142 см⁻¹ и 2202 см⁻¹.

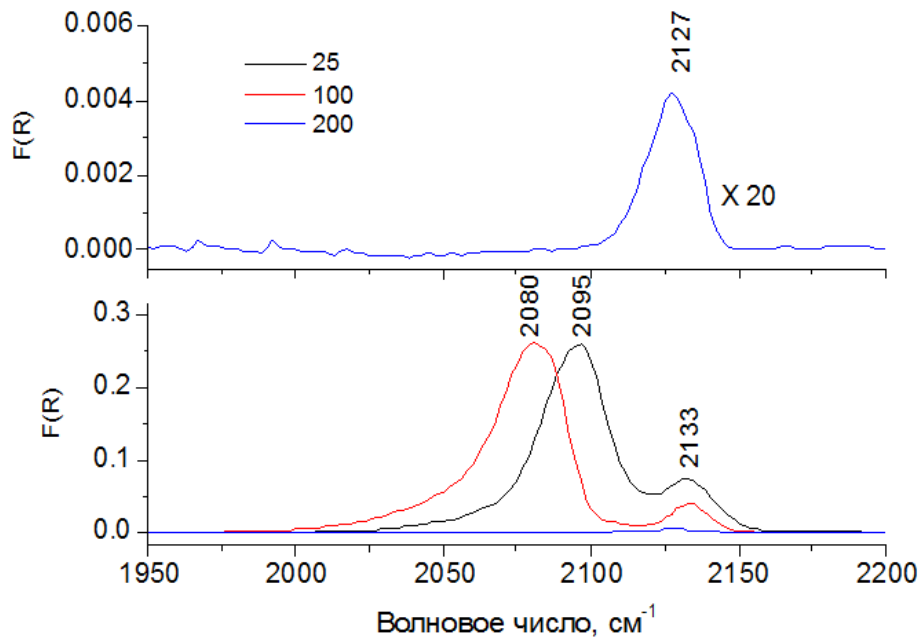


Рисунок 1.19 – ИК-спектры адсорбированного СО на 4,5 мас.% Pt/ZrO₂ (откачка образца при 25°C, 100°C, 200°C)

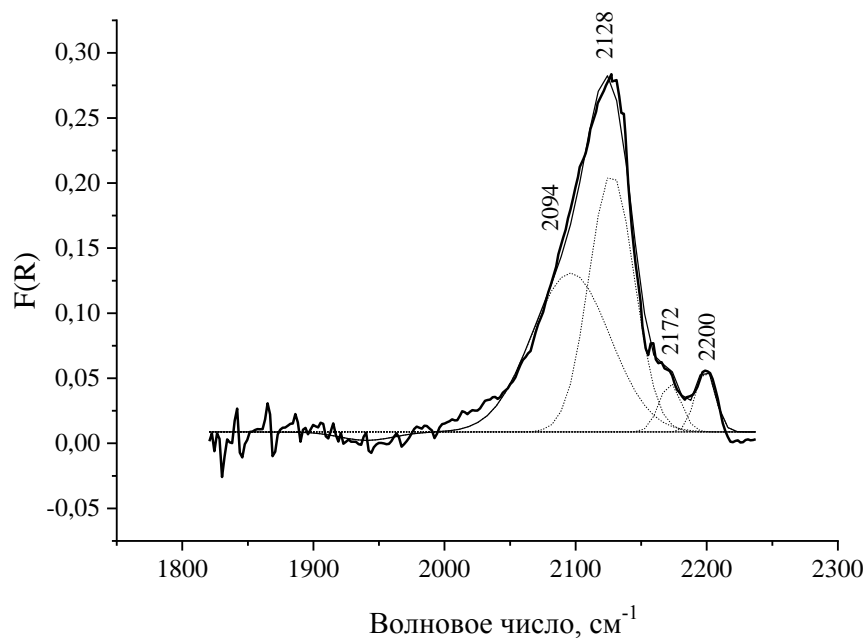


Рисунок 1.20 – ИК-спектр диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода образца Pt/Al₂O₃

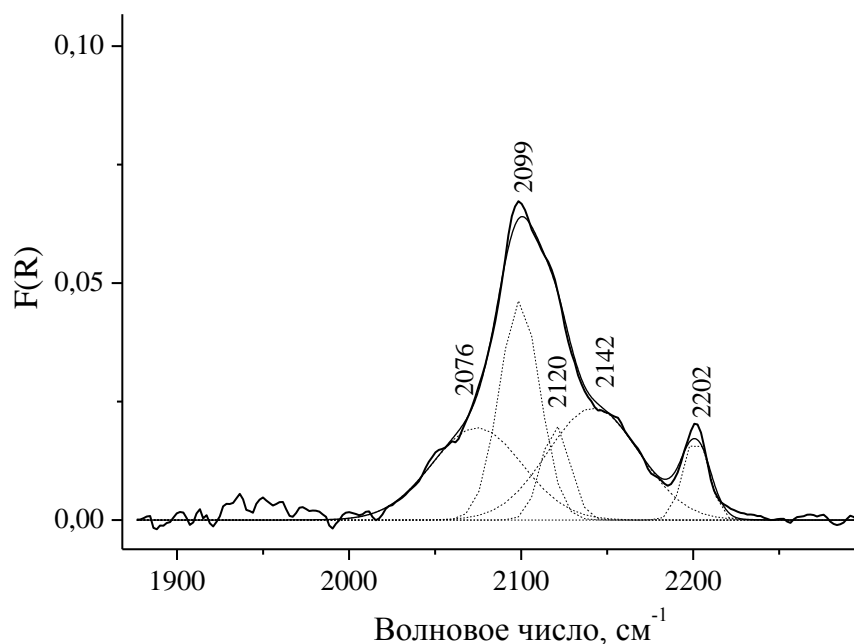


Рисунок 1.21 – ИК-спектр диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода образца Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃

Полоса при 2099 см⁻¹ относится к комплексам CO на металлической платине, а сдвиг от типичных для металла значений в области 2070-2080 см⁻¹ объясняется влиянием ЛКЦ поверхности сульфатированного диоксида циркония. Полоса при 2120 см⁻¹ относится к комплексам CO с платиной Pt^{δ+}, а полоса при 2142 см⁻¹ к комплексам CO на заряженной платине, связанной с сульфатными группами. Полоса при 2202 см⁻¹ относится к комплексам CO с ЛКЦ поверхности SZ [36]. Следует отметить, что эти полосы поглощения наблюдаются на образце, предварительно восстановленном в атмосфере водорода при температуре 270°C, что означает, что в условиях протекания реакции изомеризации окисленные формы платины устойчивы и не восстанавливаются до металлической платины.

При исследовании методом ИКС адсорбированного CO нанесенных катализаторов на основе SiO₂ (рис. 1.22) было обнаружено, что при комнатной температуре образуются комплексы CO следующего типа – CO-Zr⁺⁴ (полоса 2197 см⁻¹), CO-Pt⁺ (полоса 2153 см⁻¹) и CO-Pt^{δ+} (полоса 2100 см⁻¹), на мелких частицах платины. При вакуумировании при температуре 100°C комплексы CO с Zr разрушаются, а комплексы с Pt сохраняются. Полоса около 2100 см⁻¹ сложная и состоит из двух компонент 2095 (мелкие частицы Pt⁰) и 2110 см⁻¹ (CO-Pt^{δ+}).

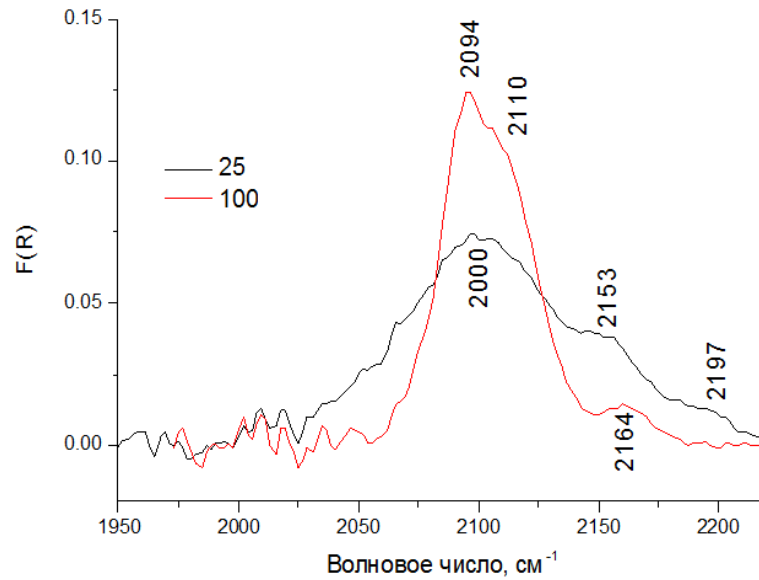


Рисунок 1.22 – ИК-спектры адсорбированного СО на Pt/SZ/SiO₂

При исследовании образцов Pt/SZ/Al₂O₃ методом ИКС адсорбированного СО было обнаружено (рис. 1.23), что при комнатной температуре наблюдается полоса 2102 см⁻¹ - комплекс СО-Pt^{δ+} и СО-Pt⁰ (После вакуумирования при температуре 100°C, обнаруживаются молекулы СО, адсорбированного на металлических частицах с подзарядкой (полоса 2094 см⁻¹).

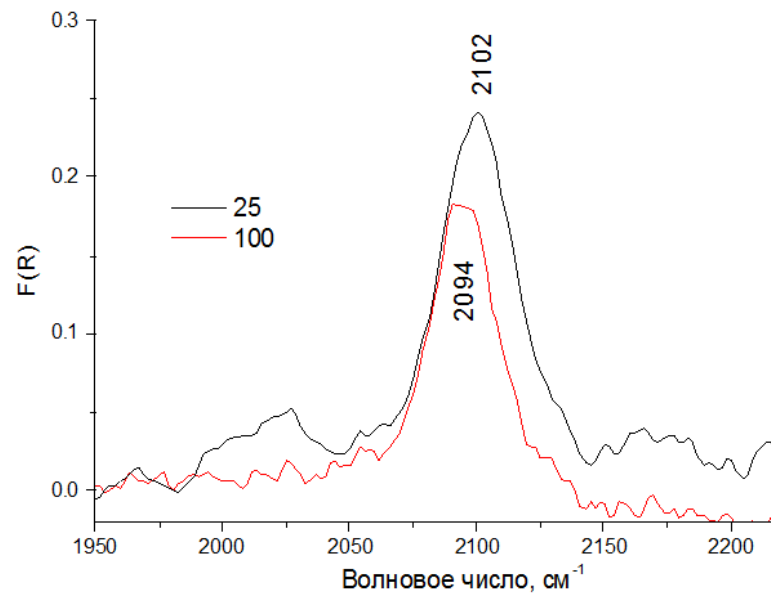


Рисунок 1.23 – ИК-спектры адсорбированного СО на Pt/SZ/Al₂O₃

Результаты отнесения полос поглощения адсорбированного СО в модельных катализаторах показаны в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Состояние платины в катализаторах по данным ИКС диффузного отражения адсорбированного СО

Катализатор	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$		
	$\text{Pt}^0, \text{Pt}^{\delta+}$	Pt^{n+}	Отнесение
Pt/ZrO_2	2080, 2095	2133	2123-2128 $[\text{Pt}(\text{CO})_2]\text{X}_2$ 2164-2172 $\text{Pt}-(\text{O}-\text{AlO})$
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	- , 2094	2128, 2172	
$\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2076, 2099	2120, 2142	2120 $\text{Pt}-(\text{O}-\text{SO}_3)$ 2142 $\text{Pt}-(\text{O}-\text{SO}_3)_2$

Таким образом, в модельных катализаторах в катализаторах на основе сульфатированного диоксида циркония состояние платины может быть описано совместным присутствием дисперсных металлических атомов Pt^0 и атомов заряженных (окисленных) атомов платины.

Pd-содержащие катализаторы

В табл. 1.12 представлена номенклатура и условия обработки палладиевых образцов, исследованных методом ИКС-ДО $\text{CO}_{\text{адс}}$.

Таблица 1.12 – Номенклатура и характеристики образцов

Катализатор	Предшественник металла	$C_{\text{Pd}}, \text{мас.}\%$	$T_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$
Pd/SiO_2^*	H_2PdCl_4	0,3	-	250
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	H_2PdCl_4	0,4	450	500
Pd/SZA	H_2PdCl_4	0,6	450	250

^{*)} для образца Pd/SiO_2 не удалось снять спектры по методике приведенной в гл.6.2.5.

На спектрах катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.24) наблюдается широкое поглощение в области $1900-1980 \text{ см}^{-1}$, характерное для мостиковых комплексов СО на металлическом палладии. Полоса поглощения при 2092 см^{-1} соответствует линейным комплексам СО с Pd^0 [152]. Полоса поглощения, появляющаяся после вакуумирования (до этого на кривой 1 в виде плеча) при 2129 см^{-1} , относится к комплексам Pd^+-CO . Полоса поглощения при 2203 см^{-1} характерна для молекул СО, взаимодействующих с поверхностью носителя Al_2O_3 .

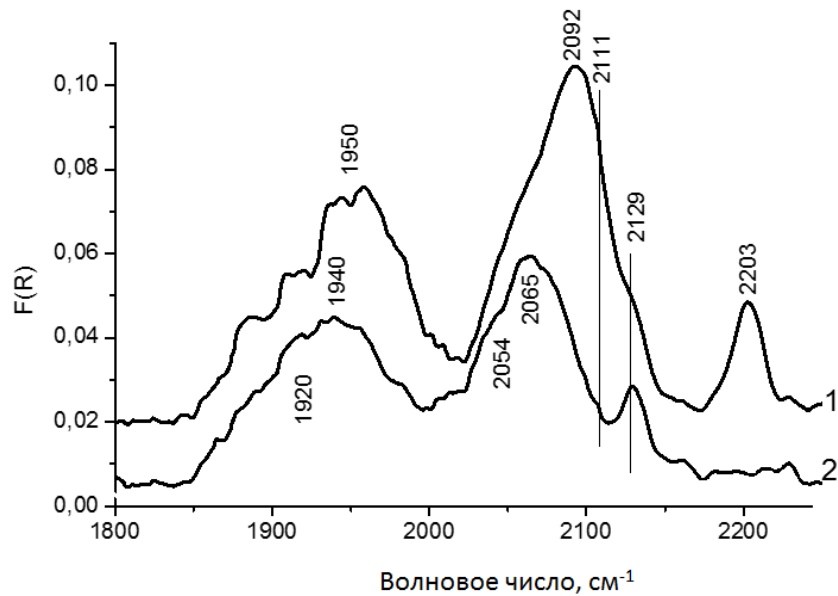


Рисунок 1.24 – ИК-спектры адсорбированного СО для Pd/Al₂O₃:
(1) – адсорбция СО при 25 °С; (2) - после вакуумирования при 25 °С

Катализатор Pd/SZA

На рисунке 1.25 в ИК-спектрах адсорбированного СО для образца Pd/SZA в области 1900-1980 см⁻¹ также наблюдается широкое поглощение, характерное для мостиковых комплексов СО на металлическом палладии. Полосу поглощения 2110 см⁻¹ можно отнести [118] к линейным комплексам СО с палладием в электронно-дефицитном состоянии вследствие адсорбированной серы. Полоса поглощения при 2134 см⁻¹ характерна для комплексов СО с Pd⁺. Полосы поглощения при 2158 см⁻¹ и 2165 см⁻¹, свидетельствуют о наличии заряженных частиц Pd²⁺, испытывающих влияние поверхностных протонов и соединений серы.

Обобщенные данные по состоянию палладия в исследованных образцах представлены в таблице 1.13. Для Pd/SiO₂ приведены литературные данные.

Таблица 1.13 – Состояние палладия в катализаторах по данным ИКС ДО адсорбированного СО

Катализатор	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ⁺	Pd ²⁺
Pd/SiO ₂ ^{*)}	2097 ^{**)}	-	-	-
Pd/Al ₂ O ₃	2092-2060	2111	2129	-
Pd/SZA	2060	2110	2134	2158, 2165

*) для образца Pd/SiO₂ не удалось снять спектры по методике диффузного отражения. При снятии спектров "на пропускание" обнаружена очень слабая полоса 2060 см⁻¹

***) Bredikhin M.N., Lokhov Yu.A. [153]

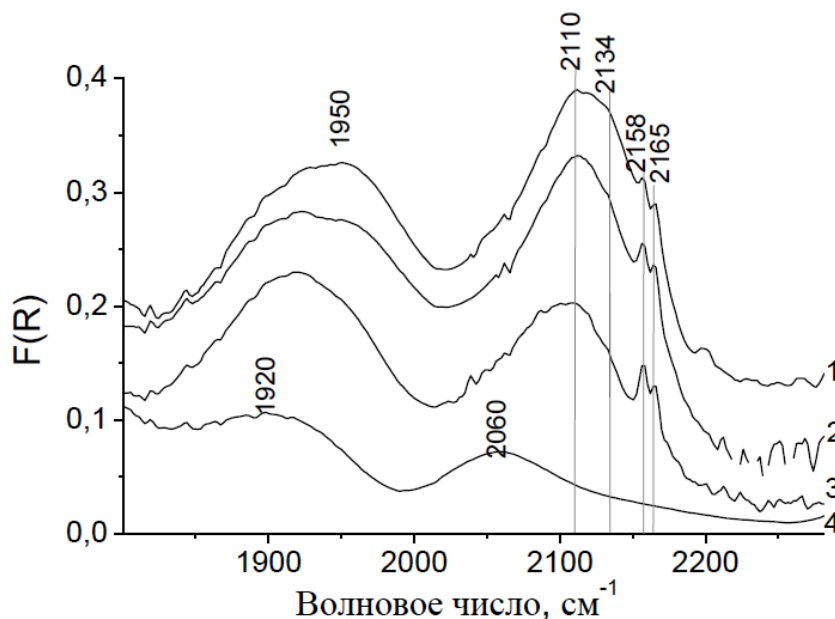


Рисунок 1.25 – ИК-спектры адсорбированного СО для Pd/SZA:

(1) – адсорбция СО при 25 °С, (2) - после вакуумирования при 25 °С; (3) – после вакуумирования при 100 °С; (4) – после вакуумирования при 200 °С

1.2.7 Исследование состояния Pt (Pd) методом РФЭС

Исследование катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводилось на электронном спектрометре KRATOS ES-300 (Kratos Analytical) с возбужденем Mg K α излучением (1253,6 эВ) в FAT-режиме с энергией пропускания анализатора электронов 25÷50 эВ. Перед спектроскопическими измерениями образцы вакуумировались в камере подготовки до 10^{-5} Па, после чего передвигались в камеру анализатора, где базовый вакуум составлял 10^{-7} Па. Для калибровки энергетической шкалы в качестве внутреннего стандарта использовалась энергия связи C1s (285 эВ).

С целью дополнения данных о состоянии платины, полученных методом инфракрасной спектроскопии, а также установления влияния сульфатных групп в Pt/SZ на состояние платины, были проведены исследования образцов на основе оксида алюминия и диоксида циркония методом РФЭС. Чтобы установить изменения в состоянии платины, вызванные сульфатированием и введением оксида алюминия в диоксид циркония, в качестве образцов использовали катализаторы Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/SZ, Pt/SZ/Al₂O₃. Спектры образцов Pt/ZrO₂, Pt/SZ, Pt/SZ/Al₂O₃ приведены на рис. 1.26-1.28, интерпретация полученных результатов с отнесением линий приведена в таблице 1.14.

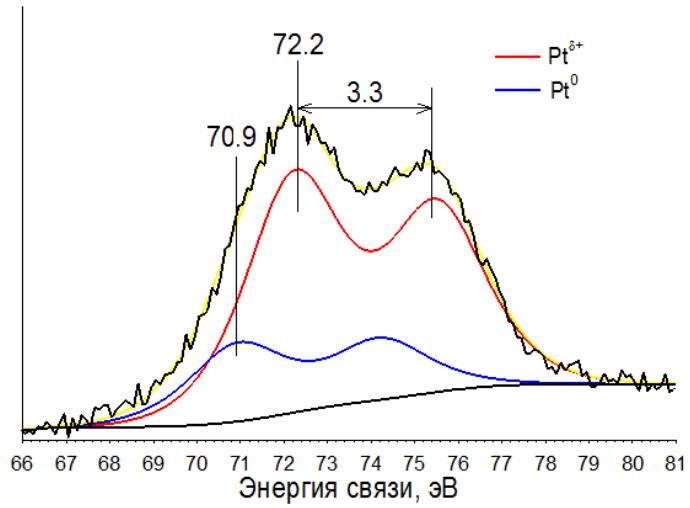


Рисунок 1.26 – Pt_{4f7/2} РФЭ-спектр образца Pt/ZrO₂

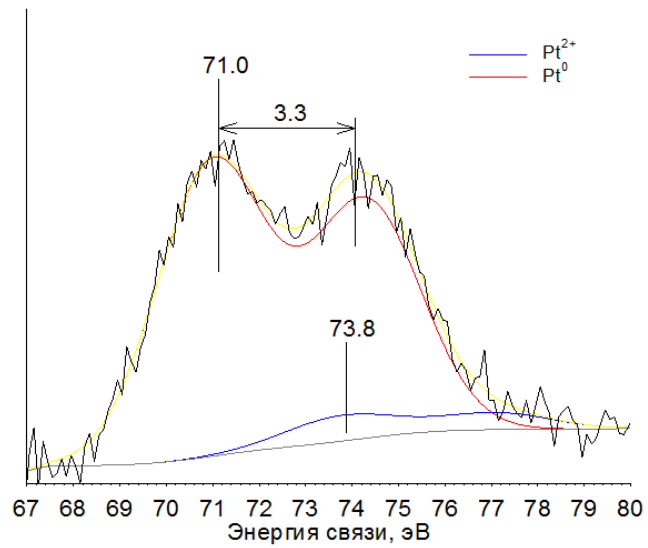


Рисунок 1.27 – Pt_{4f7/2} РФЭ-спектр образца Pt/SO₄/ZrO₂

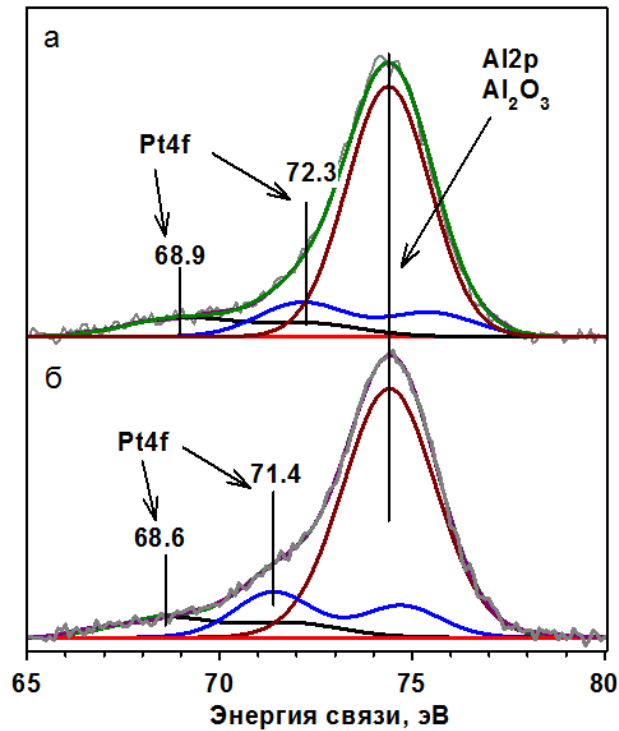


Рисунок 1.28 – $Pt_{4f7/2}$ РФЭ-спектр образцов $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$, содержащих 10% (а) и 20% (б) Al_2O_3

Таблица 1.14 – Отнесение полос в РФЭ-спектрах к состоянию платины на поверхности образцов

Образец	Энергия связи, эВ			Отнесение
	$Pt_{4f7/2}$	$Pt_{4d5/2}$	$Pt_{3d5/2}$	
Pt/Al_2O_3	-	315,0 317,5	2122 2123	Pt^0 Pt^{2+}
Pt/ZrO_2	70,8 72,2	-	-	Pt^0 Pt^{2+}
$Pt/SO_4/ZrO_2$	71,0 73,8	-	-	Pt^0 Pt^{2+}
$Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$	71,4-72,3 68,6-68,9	-	-	Pt^0, Pt^{2+} Pt

Вследствие перекрывания линий $Pt_{4f7/2}$ и Al_{2p} состояние платины в образце на основе оксида алюминия исследовалось на основании линий, соответствующих энергиям связей $Pt_{4d5/2}$ и $Pt_{3d5/2}$. Как видно, платина во всех исследованных образцах находится в различных формах, причем во всех случаях присутствует металлическая платина. Для образца Pt/Al_2O_3 линии $Pt_{4d5/2}$ 315,0 эВ и $Pt_{3d5/2}$ 2122 эВ отнесены к металлической платине, а линии $Pt_{4d5/2}$ 317,5 эВ и $Pt_{3d5/2}$ 2123 эВ отнесены к окисленной платине. Для исследования образцов на основе диоксида циркония использовалось излучение меньшей энергии с регистрацией спектра в области линии $Pt_{4f7/2}$. Линии 70,8-71,4 эВ отнесены к металлической платине, а линии 72,2-73,8 эВ отнесены к

окисленной платине в различных состояниях. В спектре образца Pt/ZrO₂ площади пиков 70,8 и 72,2 эВ соотносятся как 1 : 3, что указывает на преобладание окисленного состояния платины. В спектре образца Pt/SO₄/ZrO₂ линия, соответствующая металлической платине, сдвигается до 71,0 эВ, что указывает на влияние сульфатных групп на металлическую платину. Значительно более сильный сдвиг наблюдается для окисленной платины, в спектре образца Pt/SO₄/ZrO₂ эта линия сдвигается до 73,8 эВ, причем, согласно литературным данным, линия 74,0 эВ уже соответствует оксиду платины (II). Таким образом, введение сульфатных групп в катализатор изменяет зарядовое состояние окисленных форм платины. Введение оксида алюминия приводит к уширению линий, которые соответствуют различным состояниям платины, что можно объяснить распределением платины между оксидом алюминия и диоксидом циркония. Это должно приводить к различиям в свойствах платины в зависимости от ее локализации и, видимо, объясняет появление линии при 68,6-68,9 эВ, которую можно отнести к платине с отрицательным зарядом, вероятно, в силу переноса электронной плотности с носителя.

При исследовании состояния палладия методом РФЭС в качестве образцов использовали катализаторы Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/SZA. Данные РФЭС по состоянию палладия в катализаторах приведены на рисунке 1.29 и в таблице 1.15.

Согласно данным РФЭС энергия связи Pd 3d_{5/2} в катализаторе Pd/SiO₂ равна 335,1 эВ, что соответствует энергии связи палладия в металлическом состоянии [154, 155]. Окисленное состояние палладия с энергией связи 335,8 эВ и 339,8 эВ наблюдается в катализаторе Pd/Al₂O₃.

Таблица 1.15 – Энергии связи РФЭС линии Pd 3d_{5/2} в катализаторах

Катализатор	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ⁺ , Pd ²⁺
Pd/SiO ₂	335,1	-	-
Pd/Al ₂ O ₃	-	335,8	339,8
Pd/SZA	335,3	-	-

Энергия связи Pd 3d_{5/2}, измеренная для сульфатциркониевого катализатора Pd/SZA составила 335,3 эВ, что формально близко к дисперсному металлу. Следует отметить, что точное определение положения линии, относящейся к палладию, сделать было невозможно вследствие близости и наложения пика для уровня Zr 3р.

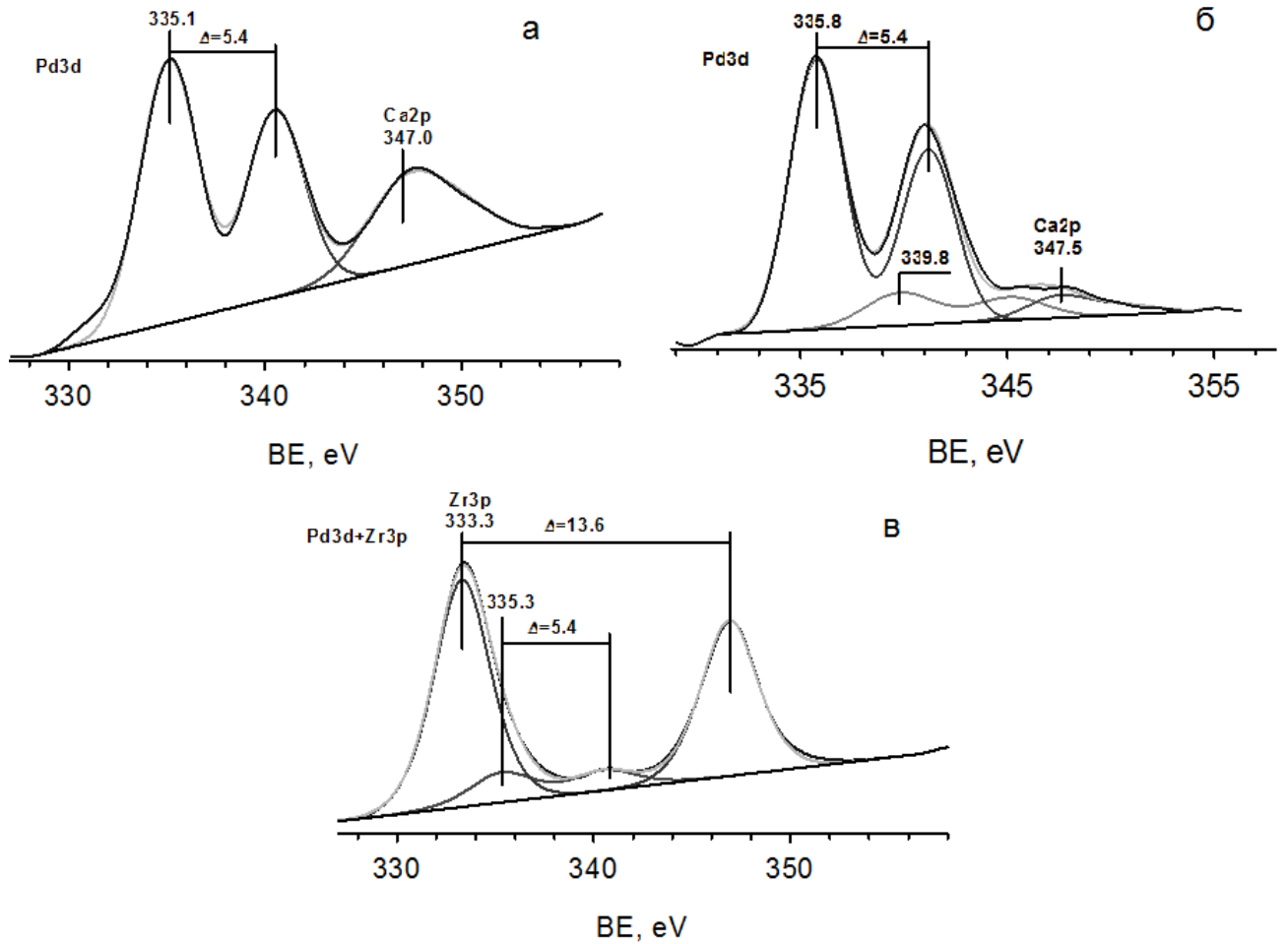


Рисунок 1.29 – РФЭ-спектры района Pd 3d_{5/2} для катализатора: Pd/SiO₂ (а); Pd/Al₂O₃ (б); Pd/SZA (в)

1.2.8 Кислотные свойства сульфатциркониевых катализаторов

Результаты исследования кислотных свойств сульфатциркониевых катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО представлены на рисунках 1.30-1.33 и в таблице 1.16, где приведены результаты расчетов количества Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Концентрация ЛКЦ измерялась по интегральной интенсивности полос адсорбированного СО (в спектральной области 2185-2240 см⁻¹) по формуле $N[\mu\text{mol/g}] = A/A_0$, где A – интегральная интенсивность полосы адсорбированного СО, а A_0 – коэффициент интегрального поглощения, взятый из работы [156]. Сила кислотных центров увеличивается с увеличением частоты адсорбированного СО.

Нанесенные катализаторы Pt/SZ/SiO₂ и Pt/SZ/Al₂O₃

Сравнительный анализ кислотных свойств образцов на SiO₂ и Al₂O₃ (табл. 1.16) показывает, что в катализаторах на основе SiO₂ преобладают кислотные центры слабой (ЛКЦ-1) и средней (ЛКЦ-2) силы.

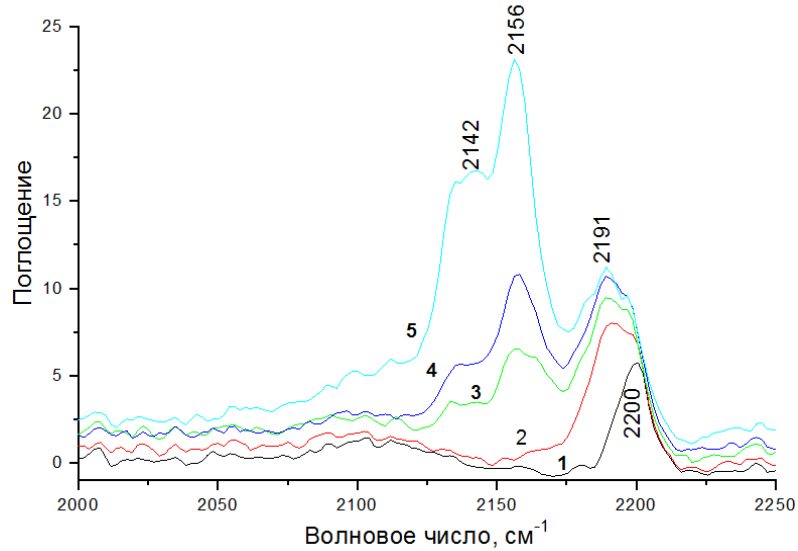


Рисунок 1.30 – ИК-спектры адсорбированного СО на Pt/SZ/SiO₂ при изменении давления СО от 0,1–10 торр: 1 – 13 Па; 2 – 53 Па; 3 – 120 Па; 4 – 187 Па; 5 – 1333 Па

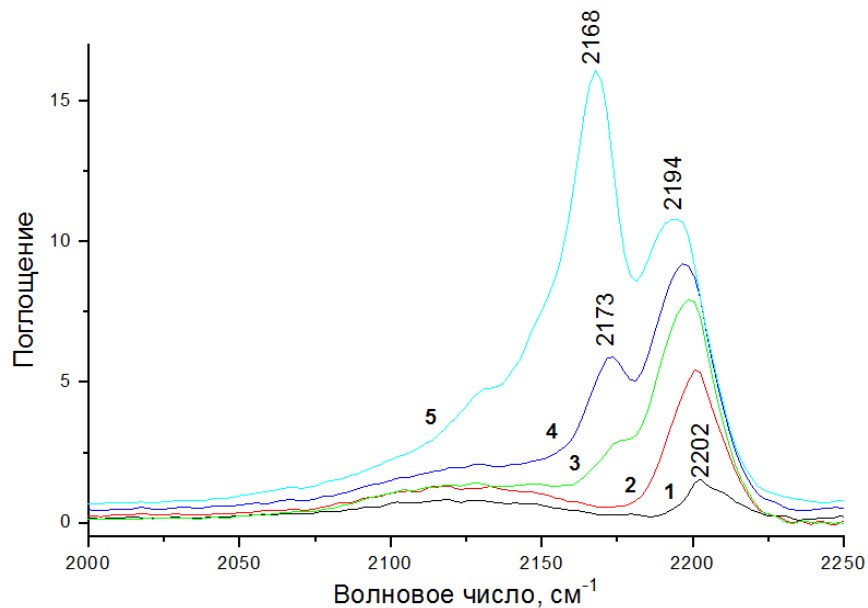


Рисунок 1.31 – ИК-спектры адсорбированного СО на образце с одной пропиткой Pt/SZ/Al₂O₃-1 при изменении давления СО от 0,1–10 торр: 1 – 13 Па; 2 – 53 Па; 3 – 120 Па; 4 – 187 Па; 5 – 1333 Па

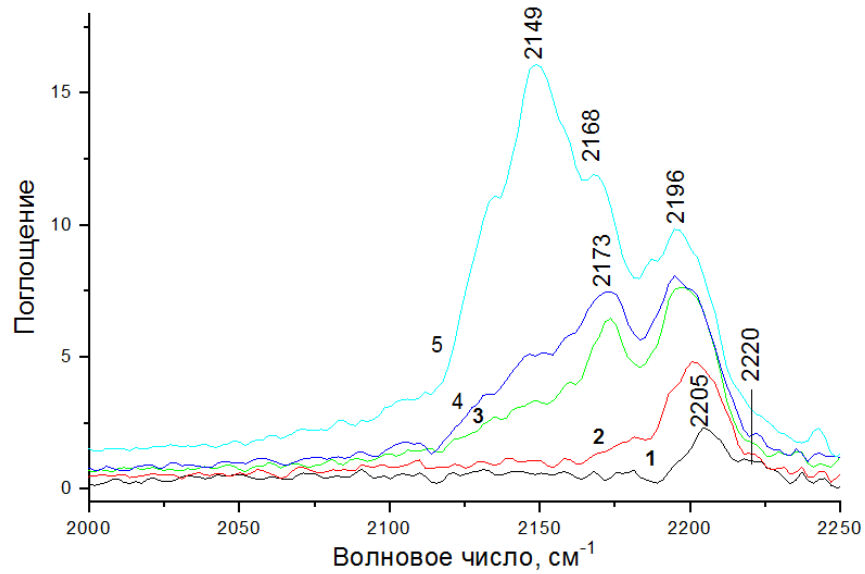


Рисунок 1.32 – ИК-спектры адсорбированного СО на образце с двойной пропиткой Pt/SZ/Al₂O₃-2 при изменении давления СО от 0,1–10 торр: 1 – 13 Па; 2 – 53 Па; 3 – 120 Па; 4 – 187 Па; 5 – 1333 Па

В образцах на Al₂O₃ доля этих центров уменьшается. Одновременно увеличивается доля более сильных льюисовских кислотных центров ЛКЦ-3. При повторной пропитке образцов на основе Al₂O₃ число центров ЛКЦ-1 и ЛКЦ-2 уменьшается, а доля сильных центров ЛКЦ-3 и ЛКЦ-4 возрастает, что, по-видимому, связано с более высоким соотношением SO₄²⁻/ZrO₂ и образованием фазы сульфата алюминия. Таким образом, использование Al₂O₃ в качестве подложки позволяет получать катализаторы с более высоким содержанием и более сильными ЛКЦ.

Катализатор Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃

На рис. 1.33 представлен спектр катализатора Pt/SZA после вакуумирования при 500 °С. Очень интенсивная полоса в области 1400 см⁻¹ принадлежит сульфат-иону. В области валентных колебаний ОН-групп наблюдается широкая полоса с максимумом 3670 см⁻¹. Полоса в области 2171 см⁻¹, которая наблюдается в спектре адсорбированного СО при давлении 10 торр (рис. 1.34), характеризует комплексы СО на слабокислых ОН-группах.

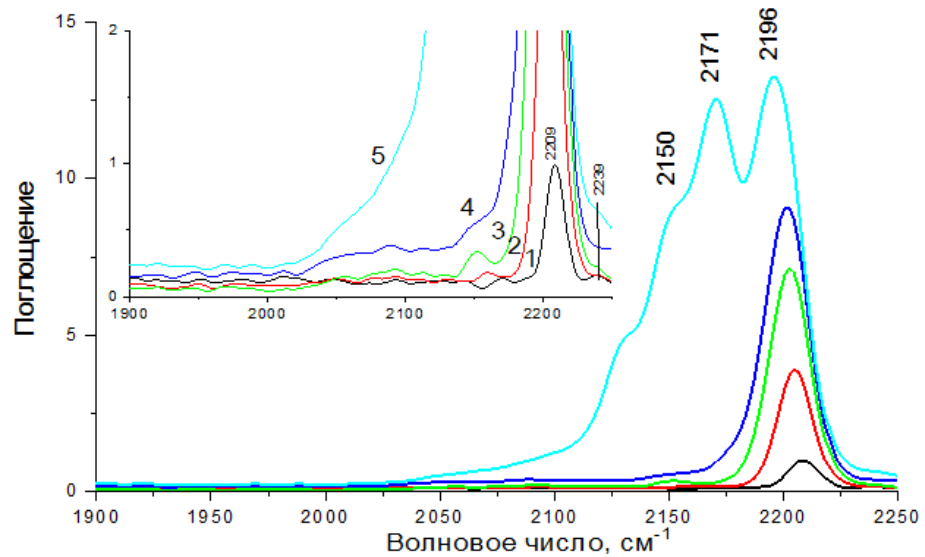


Рисунок 1.33 – ИК-спектры адсорбированного СО на образце массивного катализатора Pt/SZA при изменении давления СО от 0,1–10 торр: 1 – 13 Па; 2 – 53 Па; 3 – 120 Па; 4 – 187 Па; 5 – 1333 Па

Результаты анализа количества и силы кислотных центров для сульфатциркониевых катализаторов приведены в табл. 1.16.

Таблица 1.16 – Положение полос и концентрация адсорбированного СО на ЛКЦ в мкмоль/г

Катализатор	ЛКЦ 1 и 2 $\nu, \text{см}^{-1}$ мкмоль/г		ЛКЦ-3 $\nu, \text{см}^{-1}$ мкмоль/г		ЛКЦ-4 $\nu, \text{см}^{-1}$ мкмоль/г		ЛКЦ-Al ³⁺ $\nu, \text{см}^{-1}$ мкмоль/г	
	Pt/SZ/SiO ₂	2189 2199	120 79	2210	7	-		-
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -1	2187 2199	117 107	2210	31	2220	2,4		
Pt/SZ/Al ₂ O ₃ -2	2187 2199	101 91	2210	45	2220	5,8	-	
Pt/SZA	- 2196	250	2210	136	2220	2,5	2240	0,75

В массивном катализаторе Pt/SZA концентрация ЛКЦ разной силы выше, чем в нанесенных катализаторах, при этом количество слабых ЛКЦ составляет 250 мкмоль/г, а содержание ЛКЦ средней силы – 136 мкмоль/г. В массивных катализаторах обнаруживается полоса поглощения 2240 см⁻¹, соответствующая катионам Al³⁺, отсутствующая в нанесенных катализаторах.

Кислотные свойства по данным термодесорбции аммиака

В данном разделе приведены результаты исследования кислотных свойств катализаторов, содержащих в качестве активного металла палладий.

Кислотность катализаторов исследовали методом ТПД аммиака. Процесс десорбции аммиака проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 “Micromeritics” с детектором по теплопроводности.

Модельный катализатор Pd/Al₂O₃

Данные по кислотности, полученные методом термопрограммируемой десорбции аммиака с поверхности Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ представлены на рис. 1.34 и в табл. 1.17. На кривой ТПД аммиака оксида алюминия имеется выраженный пик при 205°C с растянутым до высокотемпературной области плечом, на котором наблюдается небольшой пик в области 400°C. Такой вид кривой ТПД указывает на наличие кислотных центров различной силы. После нанесения палладия на кривой ТПД пики в высокотемпературной области становятся более заметными. Широкий пик при температуре около 200°C и плечо в области 320°C свидетельствуют о наличии кислотных центров слабой и средней силы [157] Pd/Al₂O₃, а пик при 395°C соответствует сильным кислотным центрам.

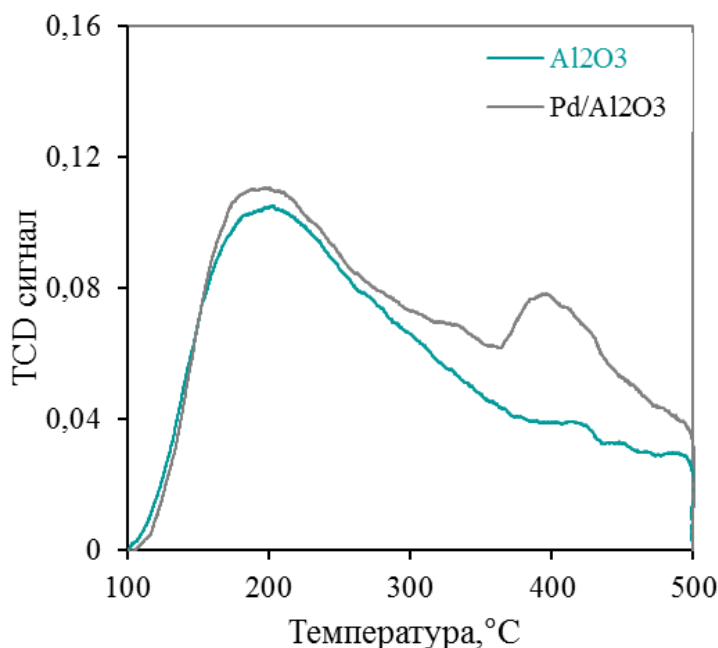


Рисунок 1.34 – Кривые ТПД NH₃ для носителя Al₂O₃ и катализатора Pd/Al₂O₃

Из данных табл. 1.17 видно, что при нанесении на оксид алюминия палладия из хлоридного предшественника общее число кислотных центров, рассчитанное на массу образца,

увеличивается. Использование органического предшественника – ацетата палладия – приводит к некоторому уменьшению общей кислотности.

Таблица 1.17 – Кислотность носителей и палладиевых катализаторов изомеризации гексана по данным ТПД NH_3

Катализатор	Температура максимума, °С	Общее количество десорбированного NH_3 , мкмоль/г
Al_2O_3	201	316
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	195,395	363
SZA	185	394
Pd/SZA	180, область 400-500	449
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$	182, 400	403

Катализатор $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Вид кривой ТПД аммиака (рис. 1.35) с поверхности кислотного компонента SZA имеет выраженный пик при 185°С и пологое плечо в области средних и высоких температур. Для образца Pd/SZA в области температур 350-400°С на кривой наблюдается размытый максимум. Резкое увеличение TCD сигнала выше 490°С по всей видимости связан с разложением поверхностных серосодержащих соединений катализатора при действии аммиака в присутствии палладия [158].

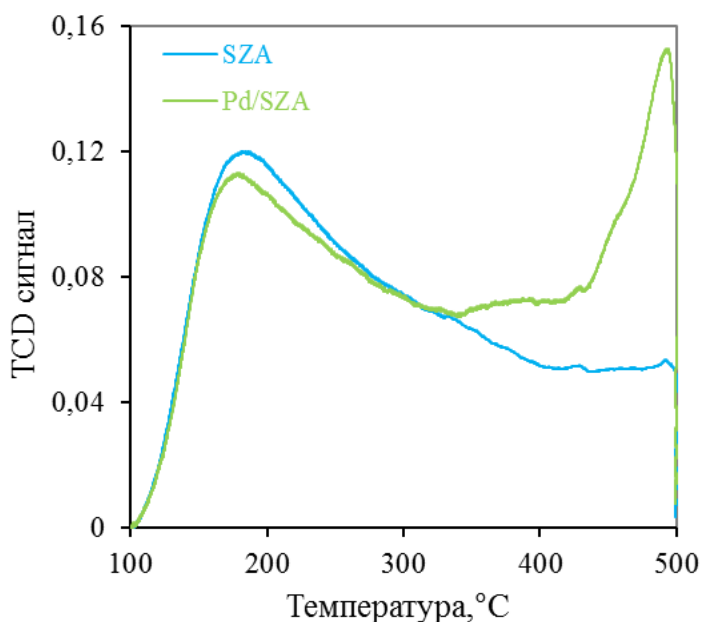


Рисунок 1.35 – Кривые ТПД NH_3 для кислотного компонента SZA и для катализатора $\text{Pd}_{\text{Cl}}/\text{SZA}$

Общее количество кислотных центров для SZA выше, чем для оксида алюминия (табл. 1.17). При нанесении палладия, как и в случае образца на основе оксида алюминия, кислотность образца возрастает.

Механическая смесь (Pd/Al₂O₃+SO₄/ZrO₂/Al₂O₃)

Как видно из данных табл. 1.17, механическая смесь Pd/Al₂O₃ + SZA обладает промежуточным значением кислотности в сравнении с кислотностью составляющих ее компонентов. За наличие сильных кислотных центров в механической смеси отвечает Pd/Al₂O₃, так как на спектре SZA максимумов в области 400°C не наблюдается (рис. 1.36).

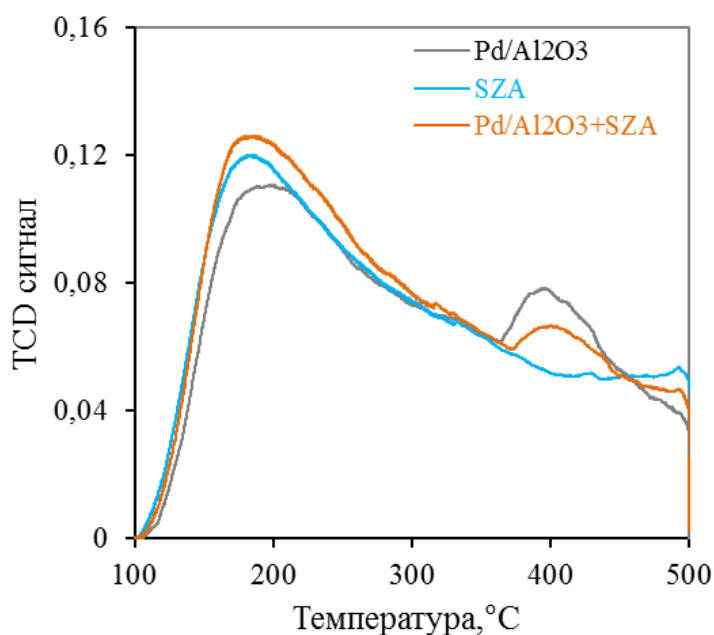


Рисунок 1.36 – Кривые ТПД NH₃ для Pd/Al₂O₃, SZA и механической смеси Pd/Al₂O₃ + SZA

1.2.9 Изомеризация гексана в присутствии на Pt (Pd) катализаторов

В данном разделе приведены результаты исследований закономерностей протекания реакции изомеризации гексана на модельных системах с Pt (Pd) на носителях оксиде кремния, оксиде алюминия и сульфатциркониевой матрице. При исследовании роли активных металлов платины и палладия использованы катализаторы, в которых нанесенный компонент представлен металлическими по состоянию атомами Pt⁰ (Pd⁰) (катализаторы на SiO₂) и

комбинацией с заряженными атомами Pt^σ (Pd^σ) (катализаторы на основе Al_2O_3), а также их механические смеси кислотным компонентом – сульфатированным диоксидом циркония.

1.2.9.1 Реакция изомеризации гексана в присутствии модельных катализаторов

Изомеризация гексана в присутствии Pt/SiO_2 , Pt/Al_2O_3

На рис. 1.37 показан выход изомеров гексана на платиновых катализаторах, содержащих атомы только дисперсной металлической платины Pt^0 (образец Pt/SiO_2) и с одновременным присутствием атомов в металлической и заряженной формах платины – атомами Pt^0 и Pt^σ (образцы Pt/Al_2O_3).

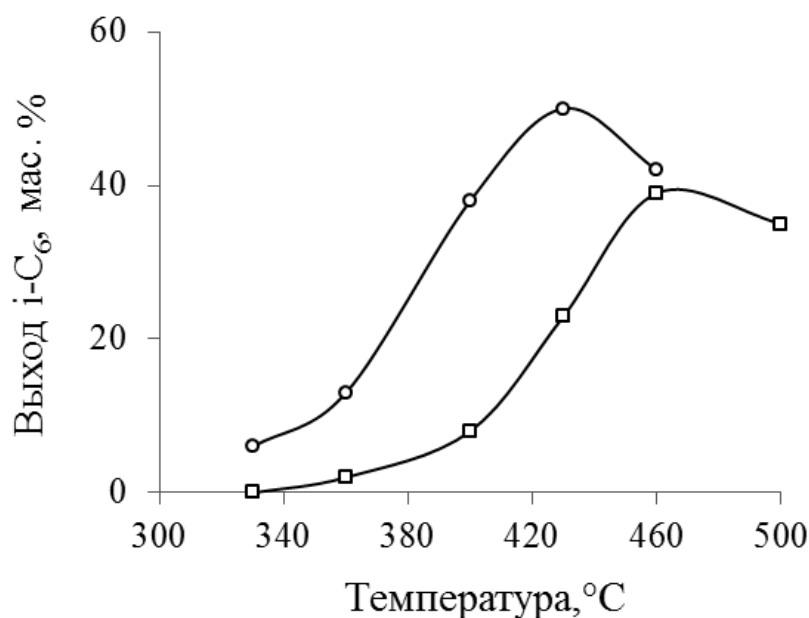


Рисунок 1.37 – Выход изомеров гексана на «металлическом» компоненте:

(□) - Pt/SiO_2 , (○) - Pt/Al_2O_3

Катализатор Pt/SiO_2 (в составе поверхностных атомов платины - только атомы Pt^0) проявляет активность в области температур выше 360-380°C. Вследствие низкой кислотности оксида кремния изомеризация осуществляется на металлической платине [133, 139] с достаточно высокой селективностью. Выход изомеров гексана в области температур 420-500°C находится в диапазоне 30-35 мас.% (рис. 1.37).

Платиновые катализаторы на основе $\gamma-Al_2O_3$ активны при более низких температурах. Выход изомеров на уровне 5–7 мас.% наблюдаются при температуре реакции 330°C (рис. 1.37). С дальнейшим повышением температуры реакции выход изомеров увеличивается и достигает

своего максимума в диапазоне 420-430°C. Известно, что изомеризация C_5-C_6 углеводородов на Pt/Al_2O_3 катализаторах идет по бифункциональному механизму, где платина выполняет важную функцию гидрирования-дегидрирования на промежуточных стадиях осуществления реакции изомеризации [150, 159]. Особенностью катализаторов Pt/Al_2O_3 является стабилизация поверхностных атомов платины в виде поверхностных комплексов $(Pt^{\sigma}O_xCl_y)_s$ [160].

Изомеризация гексана в присутствии Pd/SiO_2 , Pd/Al_2O_3

На рис. 1.38 представлен выход изомеров гексана на палладиевых катализаторах в зависимости от температуры. Как видно, катализатор Pd/SiO_2 , в котором палладий находится в металлическом состоянии, проявляет свою активность в области высоких температур 440-500°C. Максимальный выход изомеров для Pd/SiO_2 составил 25 мас.% при 450°C.

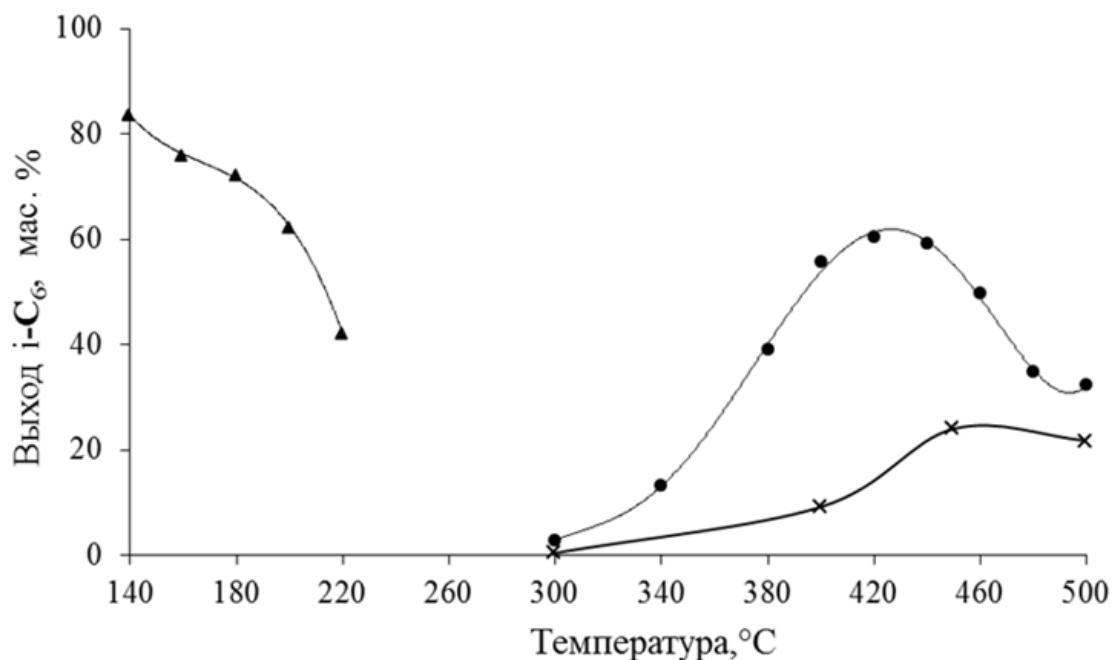


Рисунок 1.38 – Выход изомеров гексана на катализаторах: Pd/SiO_2 (×); Pd/Al_2O_3 (●); Pd/SZA (▲)

Окисленный палладий в катализаторе Pd/Al_2O_3 смещает область протекания реакции примерно на 80°C. Максимальный выход изомеров для этого катализатора составил 60 мас.% при 420°C. Степень окисления, характерная для палладия в катализаторе Pd/SZA , способствует протеканию реакции изомеризации гексана в низкотемпературной области.

1.2.9.2 Реакция изомеризации гексана на механических смесях

Реакция изомеризации гексана является бифункциональной, и для ее протекания необходимо обеспечить в катализаторе сочетание металлической и кислотной функций. Исследование на механических смесях, составленных из кислотного компонента $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и металлического компонента катализаторов, содержащих платину/палладий, на носителях оксиде кремния и оксиде алюминия дают возможность оценить тот или иной вклад в реакцию изомеризации гексана.

Изомеризация гексана на смесях Pt-катализаторов

На рис. 1.39 и в табл. 1.18 показаны результаты исследований реакции изомеризации на смесевых Pt-содержащих катализаторах. Смеси готовили добавлением к катализаторам Pt/SiO_2 (или $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) кислотного компонента $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для сравнения на рисунке приведены данные, полученные на массивном катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

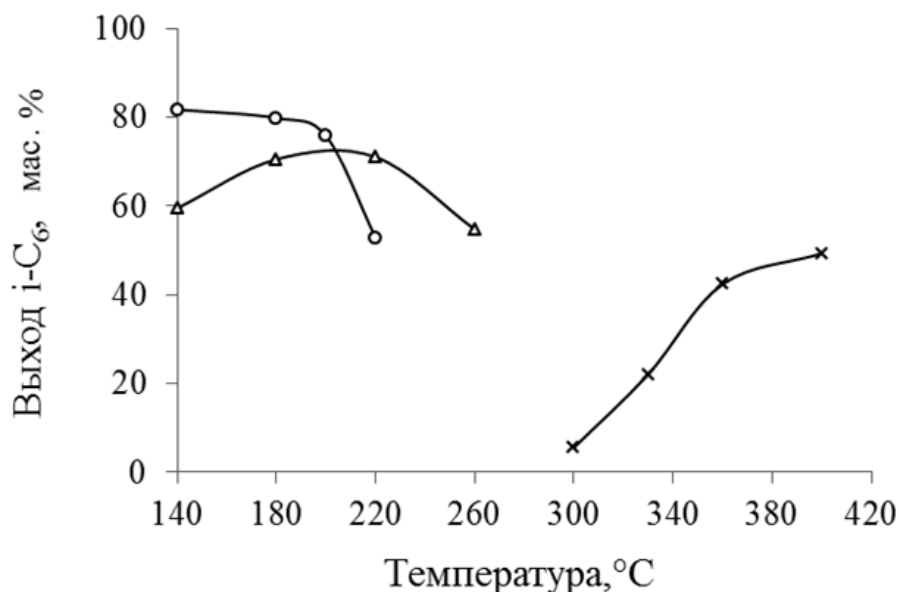


Рисунок 1.39 – Выход изомеров на смесевых катализаторах и на катализаторе сравнения: (x) - $\text{Pt}/\text{SiO}_2 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (Δ)- $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (o)- $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1.39 можно выделить одну общую закономерность. Для всех смесевых катализаторов температурная область реакции изомеризации гексана смещается в сторону более низких температур по сравнению с изомеризацией только на одном «металлическом»

компоненте (рис. 1.39). Причем, величина этого смешения существенно зависит от состояния платины в «металлическом компоненте».

Из данных на рис. 1.39 и табл. 1.18, полученных для смесевых катализаторов, можно выделить характерные особенности – две температурные области протекания реакции изомеризации. Первая область – температуры в диапазоне 140–260°C. Наблюдается для катализатора Pt/Al₂O₃, содержащего ионную платину – атомы Pt^σ в количестве 60% (табл. 1.3). Выход изомеров проходит через максимум в диапазоне 180–220°C (рис. 1.39), что объясняется уменьшением селективности при температурах выше 240°C в результате развития реакций крекинга гексана.

Таблица 1.18 – Показатели изомеризации гексана на смесевых катализаторах и катализаторе Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃

Катализатор в смеси с кислотным компонентом	T, °C	Конверсия X, %	Селективность S, %	Выход i-C ₆ , %	ΣДМБ/ΣC ₆ , %
Pt/SiO ₂	300	5,7	99,0	5,6	0,06
	330	22,3	99,0	22,1	1,7
	360	43,7	97,0	42,4	4,5
	400	60,8	81,0	49,3	5,8
Pt/Al ₂ O ₃	140	60,0	99,0	59,5	12,0
	180	72,1	98,0	70,5	15,0
	220	77,0	92,0	71,0	16,0
	260	86,0	64,0	54,7	21,2
Pt/SO ₄ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ *)	140	82,5	97,0	81,7	27,0
	180	82,0	96,0	79,8	23,0
	200	82,4	82,0	75,7	22,0
	220	89,2	52,0	52,8	21,0

*) - катализатор для сравнения со смесевыми системами

Вторая область – диапазон температур 300–420°C наблюдается для катализатора Pt/SiO₂, содержащего платину в металлической форме – атомы Pt⁰.

В таблице 1.18 показан выход изомеров C₆ и глубина изомеризации на смесях и для катализатора сравнения Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃. Видно, что для катализатора сравнения наибольший выход изомеров наблюдается в диапазоне температур 140–180°C и составляет 80–82 мас.% на поданное сырье.

Более высокими показателями в таблице 1.18 обладает смесь кислотного компонента с алюмоплатиновым катализатором Pt/Al₂O₃. В диапазоне 180–220°C выход изомеров C₆ для

смеси ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) составляет 70–71 мас.% при селективности процесса 92–98%. По этим показателям данная смесь очень близка к результатам, полученным для катализатора сравнения $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В табл. 1.18 показана глубина изомеризации гексана, выраженная долей наиболее высокооктановых изомеров – 2,3-ДМБ и 2,2-ДМБ. Представленные в табл. 1.18 соотношения изомеров $\Sigma\text{ДМБ}/\Sigma\text{C}_6$ в изомеризате свидетельствуют, что по этому показателю наблюдается корреляция с ионным состоянием платины. Для смесевых систем ($\text{Pt}/\text{SiO}_2 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) глубина изомеризации гексана не превышает 5% и наибольший эффект достигается в высокотемпературной области протекания реакции изомеризации – выше 360°C . Для катализаторов с ионной платиной глубина изомеризации существенно больше, и этот результат достигнут в области более низких (примерно на 200°C) температур.

Изомеризация гексана на механических смесях Pd/SiO_2 , $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с SZA

На рис. 1.40 представлены результаты каталитических испытаний смесевых катализаторов ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$) с различным соотношением компонентов.

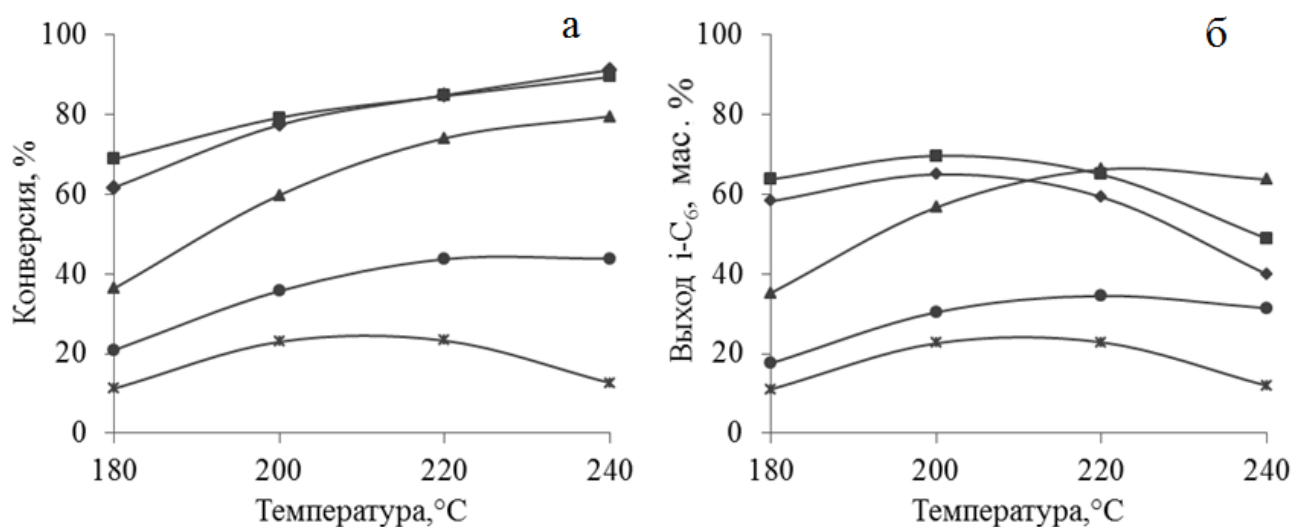


Рисунок 1.40 – Конверсия гексана (а) и выход изомеров гексана (б) на смесевых катализаторах ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$). Соотношения «металлического» и «кислотного» компонентов: ●–10:90, ◆–25:75, ■–50:50, ▲–75:25, ✱–90:10

Из представленных данных видим, что катализаторы ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$) с преобладанием «металлического» 90:10 или «кислотного» 10:90 компонентов малоактивны. Для смеси ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SZA}$) с соотношением компонентов 90:10 низкая активность объясняется, недостаточным количеством кислотных центров, обеспечивающих протекание процесса изомеризации гексана при низких температурах. Низкая начальная активность катализатора

(Pd/Al₂O₃+SZA) с соотношением 10:90, вероятно, вызвана дезактивацией «кислотного компонента» SZA еще на стадии реакции из-за недостаточного количества «металлического» компонента, обеспечивающего гидрирование предшественников кокса.

Так как реакция идет в присутствии водорода, то при повышении температуры происходит частичная регенерация SZA, что вызывает рост активности катализатора. Наилучшие каталитические показатели достигаются на смешевых катализаторах (Pd/Al₂O₃+SZA) с соотношением компонентов 50:50.

На рис. 1.41 показаны результаты исследований реакции изомеризации на «металлических компонентах» (а) и смешевых катализаторах (б). Для сравнения приведены данные, полученные на катализаторе Pd/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃.

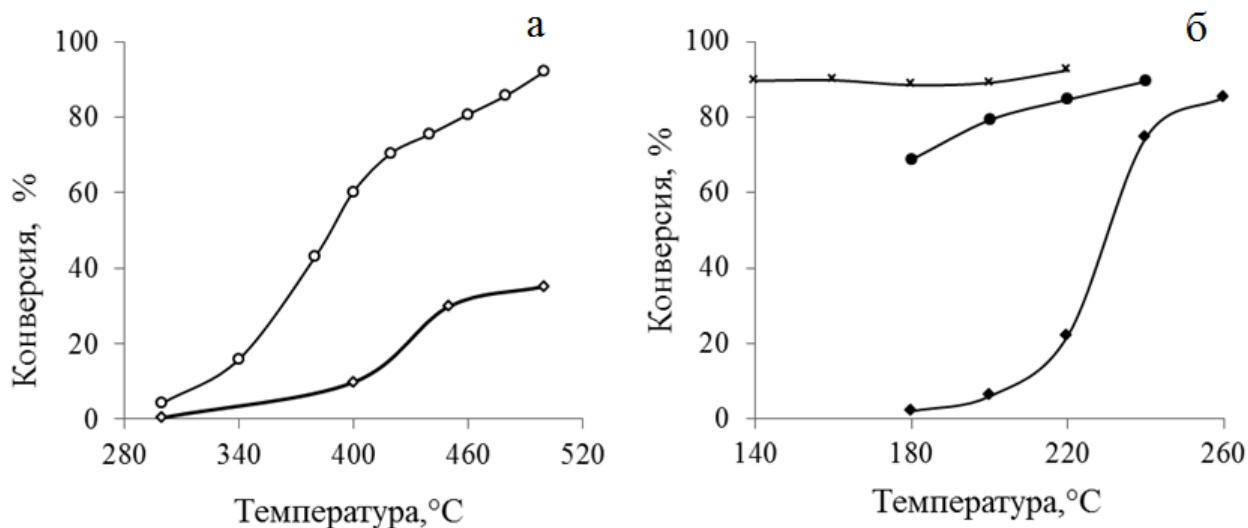


Рисунок 1.41 – Конверсия гексана на «металлических» компонентах (а) и их смесях с SZA (б) в зависимости от температуры: \circ –Pd/Al₂O₃, \diamond – Pd/SiO₂, \bullet – (Pd/Al₂O₃ + SZA), \blacklozenge – (Pd/SiO₂ + SZA), \ast – Pd/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃

Видно, что катализаторы Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂ активны в высокотемпературной области 400-500°C (рис. 1.41а). Вследствие низкой кислотности оксида кремния, изомеризация на катализаторе Pd/SiO₂ осуществляется на металлическом палладии, аналогично изомеризации на катализаторах Pt/SiO₂ [150, 159]. Образцы на основе оксида алюминия являются более активными, что может быть связано с состоянием палладия в этих системах.

На рис. 1.41 (б) и в табл. 1.19 приведены данные для смешевых катализаторов с соотношением компонентов 50:50. Для всех механических смесей температурная область протекания реакции изомеризации гексана смещается в сторону более низких температур. Видно, что механическая смесь (Pd/SiO₂ + SZA), в которой палладий находится в

металлическом состоянии малоактивна в области низких температур: при 220°C конверсия гексана достигает 22 мас.%. Смесевой катализатор на основе оксида алюминия, как и в случае с «металлическими» компонентами, является более активным, при 220°C конверсия гексана – 85 мас.%, (см. табл. 1.19). Это может быть связано с большей кислотностью оксида алюминия, кислотные центры которого также могут вносить свой вклад в общую активность данных смесей. Следует отметить, что в смешанных катализаторах на основе оксида алюминия наряду с металлическими атомами Pd⁰ присутствуют заряженные атомы палладия, которые, как мы предполагаем, также вносят свой вклад в активность данных систем, особенно в области низких температур 180-220°C.

Таблица 1.19 – Каталитические показатели смешанных катализаторов и Pd/SZA

Катализатор	T, °C	Конверсия X, %	Селективность S, %	Выход i-C ₆ , мас.%	Выход 2,2-ДМБ, мас.%	2,2-ДМБ/ΣC ₆
Pd/SiO ₂ + SZA	180	2,1	100,0	2,1	0,0	0,0
	200	6,1	100,0	6,1	0,0	0,0
	220	22,1	91,0	20,1	0,0	0,0
	240	74,5	60,0	44,5	3,2	4,5
	260	85,2	35,0	29,6	2,5	5,7
Pd/Al ₂ O ₃ + SZA	180	68,8	93,0	63,7	7,1	7,5
	200	79,2	88,0	69,7	10,7	11,8
	220	84,6	77,0	64,9	13,4	16,8
	240	89,4	55,0	48,9	13,3	22,4
Pd/SZA	140	89,6	93,0	83,6	34,8	37,0
	160	89,8	84,0	75,8	30,3	35,3
	180	88,5	81,0	72,1	24,9	29,8
	200	89,1	70,0	62,1	20,3	27,9
	220	92,4	46,0	42,1	14,5	29,2

Полученные результаты свидетельствуют о том, что более высокими каталитическими показателями в изомеризации гексана обладают смешанные катализаторы, в которых часть атомов палладия присутствует в заряженном состоянии.

1.2.10 Формы адсорбции водорода по данным ИК-спектроскопии

Исследование водорода, адсорбированного поверхностью платиновых катализаторов с различным состоянием платины (раздел 1.4) показало, что количество хемосорбированного

водорода на один поверхностный атом платины составляет величины от 1-3 ат/ат. Что свидетельствует о сложном характере адсорбции водорода.

В данном разделе изучена адсорбция водорода методом ИК-спектроскопии. На рис. 1.42 показаны ИК-спектры в диффузном отражении области $1700\div 2600\text{ см}^{-1}$. В спектрах присутствуют полосы поглощения 2025 , 2049 и 2091 см^{-1} , которые могут быть отнесены к гидридным формам адсорбированного водорода. Спектры были записаны после прогрева и выдержки катализаторов в водороде при повышенных температурах – при 300°C для катализатора $\text{Pt-Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 250°C соответственно для сульфатциркониевых (в том числе смесевых) систем. Без прогрева в атмосфере водорода соответствующих п.п. зарегистрировано не было. Это свидетельствует об активированном характере образования гидридных форм водорода на различных катализаторах. Причем частота полос различная, что указывает на несколько иной характер образующихся гидрид-ионов. Вместе с тем можно отметить четко проявляющуюся тенденцию – при переходе к суперкислотной системе положения полос поглощения гидрид-ионов смещаются в высокочастотную область.

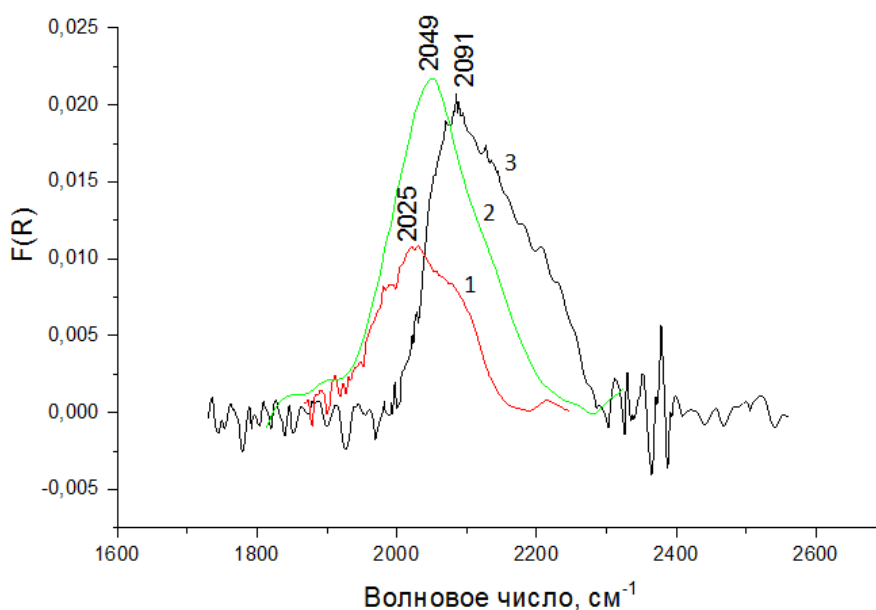


Рисунок 1.42 – ИК-спектры гидрида Pt для катализаторов $\text{Pt-Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), смеси ($\text{Pt-Cl}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (2) и $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3)

Результаты адсорбции водорода с образованием гидрид-ионов на платине были подтверждены методом H/D обмена. На рис. 1.43 приведены результаты изотопного обмена для системы $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием изотопной смеси $\text{H}_2\text{-D}_2$ с содержанием дейтерия 97 об.%. После предварительной выдержки образца в водороде при температуре 250°C с последующим охлаждением и вакуумированием при 20°C был записан ИК-спектр с

п.п. 2089 см^{-1} . После напуска в измерительную ячейку 100 торр изотопной смеси и 30 минутной выдержке при комнатной температуре был записан следующий спектр, в котором п.п. 2089 см^{-1} продолжала сохранять свое положение и интенсивность. Заметные изменения полосы зарегистрированы после нагревания образца в атмосфере смеси с изотопом с шагом 50°C до температуры 200°C . Только при температуре 100°C происходит H-D обмен – полоса 2089 см^{-1} смещается в область низких частот до 1481 см^{-1} , что соответствует изотопному замещению Pt-H на Pt-D.

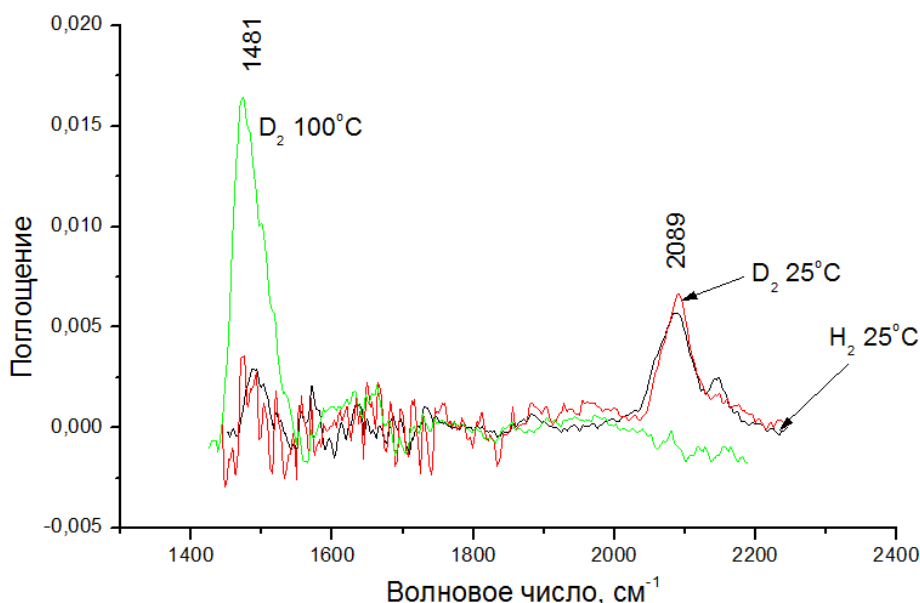


Рисунок 1.43 – ИК-спектры H/D обмена на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ при температуре 25°C и 100°C

Проведенные исследования показали, что адсорбированный водород на платине по своему составу неоднородный. Количество адсорбированного водорода для катализаторов Pt-X/Al₂O₃ в единицах H/Pt_s достигает величин 2 ат/ат, а для суперкислотной системы Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ эта величина составляет примерно 3 ат/ат. Установленный активированный характер адсорбции водорода обуславливает появление на атомах ионной платины гидрид-ионов. Образующийся при гетеролитической диссоциации водорода протон, по-видимому, диффундирует на носитель (спилловер водорода).

1.2.11 Изотопный H/D обмен на катализаторах изомеризации гексана

Как было показано ранее, адсорбция водорода на платине в условиях, характерных для процесса изомеризации на сульфатированном диоксиде циркония, является активированной.

Предположено, что на заряженной платине происходит гетеролитическая диссоциативная адсорбция водорода с образованием гидрид-иона на платине (Pt^+-H^-) и БКЦ ($-\text{O}^--\text{H}^+$). Для установления механизмов адсорбции водорода были исследованы закономерности H/D обмена на образцах катализаторов, содержащих платину, в сравнении с носителями. В качестве образцов были выбраны катализатор сравнения Pt/SZA, образцы смесевых катализаторов, содержащих M-4 и SZ в соотношениях 1 : 1 и 1 : 4, образец M-4, а также носители SZA и оксид алюминия, не содержащие платины. Характеристика исследованных образцов приведена в таблице 1.20.

Исследования образцов проводились по методике термопрограммированного восстановления (ТПВ) с подъемом температуры со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и методике SSITKA в изотермическом режиме при температуре 200°C .

Таблица 1.20 – Характеристика образцов, исследованных изотопными методами

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Предобработка
Носитель M-4 Al_2O_3	200	Прокалка на воздухе, 500°C
M-4 Pt-Cl/ Al_2O_3	200	Сушка 120°C , Окисление O_2 , 500°C Восстановление H_2 , 300°C
SZA	100-120	Сушка 120°C , Окисление O_2 , 650°C Восстановление H_2 , 250°C
Pt/SZA	100-120	Сушка 120°C , Окисление O_2 , 450°C Восстановление H_2 , 250°C
Смесевой катализатор M-4 + SZA		Сушка 120°C , Окисление O_2 , 450°C Восстановление H_2 , 250°C

Исследование H/D обмена в условиях термопрограммированного восстановления

На рисунке 1.44а представлены графики изменения концентраций H_2 , HD и D_2 в газовой смеси над образцом Pt/SZA при подъеме температуры. Образование HD происходит, начиная с температуры 50°C . Уменьшение концентрации D_2 с одновременным увеличением концентрации H_2 в газовой фазе свидетельствует о протекании межфазного обмена между поверхностью образца и газовой фазой. Падение концентрации дейтерия в газовой фазе объясняется тем, что изначально образец обработан водородом, поэтому поверхность содержит только $[\text{H}]_s$, соответственно, происходит обмен между D_2 и $[\text{H}]_s$. В ходе этого процесса происходит замещение части $[\text{H}]_s$ на $[\text{D}]_s$, а также появление HD в газовой фазе. С

уменьшением концентрации $[H]_s$ скорость обмена $D_2 \leftrightarrow [H]_s$ падает, но при этом начинает расти скорость обмена $H_2 \leftrightarrow [D]_s$. Как следствие, на кривой зависимости концентрации D_2 от температуры наблюдается минимум, а на кривой зависимости концентрации H_2 – максимум. При этом концентрация HD постоянно увеличивается. Кривые зависимости концентраций от температуры позволяют получить только качественное описание изотопного обмена, поэтому для оценки количественных показателей скорости изотопного обмена производится переход к безразмерным изотопным переменным - атомным изотопным долям (α_i) и молекулярной доле HD (f_{HD}) в газовой фазе, рассчитываемых по формулам:

$$\alpha_D = \frac{2D_2 + HD}{2(D_2 + HD + H_2)}, \quad (1.1)$$

$$\alpha_H = \frac{2H_2 + HD}{2(D_2 + HD + H_2)}, \quad (1.2)$$

$$\alpha_D + \alpha_H = 1, \quad (1.3)$$

$$f_{HD} = \frac{HD}{H_2 + HD + D_2}. \quad (1.4)$$

Атомные доли характеризуют межфазный обмен и определяются его скоростью, так как при гомообмене в газовой фазе атомные доли не изменяются. В то же время молекулярная доля $f_{HD}(T)$ определяется как скоростью, так и механизмом межфазного обмена, а также скоростью гомообмена между различными изотопными молекулами в газовой фазе.

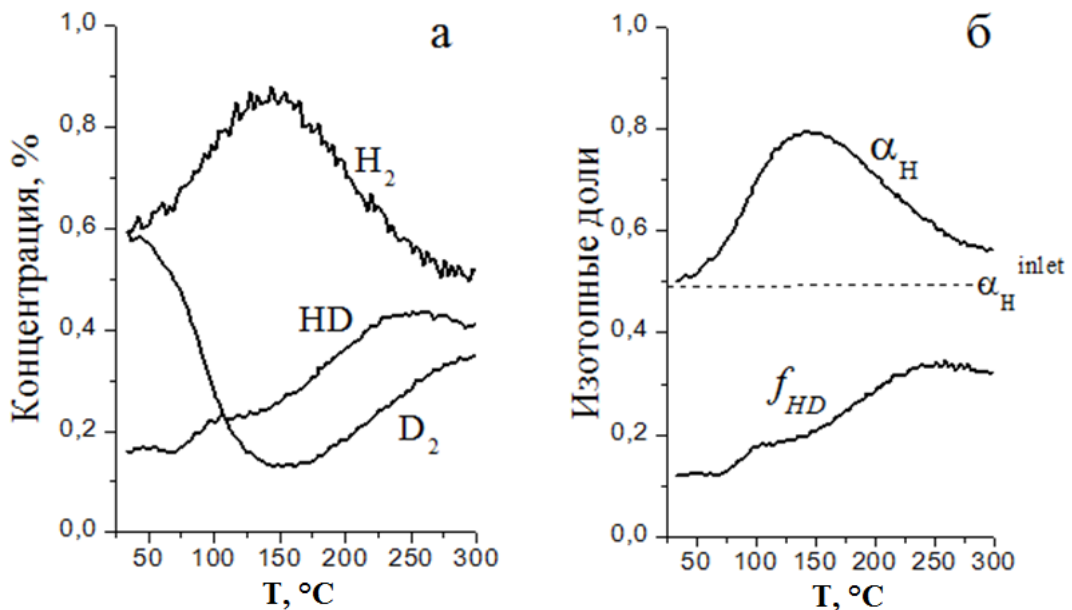


Рисунок 1.44 – Зависимости концентраций H_2 , HD, D_2 , а также атомной доли H и молекулярной доли HD при изотопном обмене в режиме температурно-программированного восстановления на $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$

На рисунке 1.44б приведены также зависимости атомной доли легкого водорода $\alpha_H(T)$ и молекулярной доли смешанного водорода $f_{HD}(T)$ в эксперименте на образце Pt/SZA. В начале эксперимента атомные доли на входе (α_H^{inlet}) и на выходе из реактора (α_H) совпадают, таким образом при начальной температуре скорость межфазного обмена близка к нулю. Отсутствие изменений в молекулярной доле HD показывает, что отсутствует также и гомообмен. При повышении температуры доля легких атомов водорода на выходе из реактора становится больше, чем в исходной смеси. Это означает, что происходит межфазный обмен, при котором дейтерированные атомы водорода из газовой фазы переходят на поверхность катализатора, а легкий водород с поверхности переходит в газовую фазу. С ростом температуры скорость межфазного обмена растет, соответственно растет разность $\alpha_H - \alpha_H^{inlet}$. В то же время, по мере изотопного замещения легкого водорода на поверхности $[H]_{surf}$ на тяжелый $[D]_{surf}$, скорость переноса дейтерия из газовой фазы на катализатор начинает постепенно уравниваться скоростью обратного переноса (с катализатора в газовую фазу). В результате действия этих двух конкурирующих факторов разность $\alpha_H - \alpha_H^{inlet}$, пройдя через максимум начинает уменьшаться. В пределе, когда изотопная доля на поверхности достигнет своего значения в исходной смеси, система придет к изотопному равновесию, при котором $\alpha_H = \alpha_H^{inlet}$. Однако следует отметить, что обмен водородными атомами между газовой фазой и катализатором продолжается и в условиях изотопного равновесия, и скорость его увеличивается с ростом температуры. В ходе этого обмена происходит перераспределение изотопов в молекулярном водороде, поэтому, в отличие от атомных, молекулярные изотопные доли, в частности $f_{HD}(T)$, могут значительно отличаться от своих значений в исходной смеси и при достижении изотопного равновесия. В данном случае в результате перераспределения образуется HD, и f_{HD} , достигнув своего максимума при температуре 250°C, в дальнейшем остается на том же уровне. Небольшое падение молекулярной доли HD объясняется инструментальной погрешностью.

Помимо скорости межфазного изотопного обмена, полученные данные позволяют оценить количество обменоспособных атомов водорода на поверхности катализатора по величине площади между кривой $\alpha_H(T)$ и α_H^{inlet} [161]:

$$\theta_{[H]} \approx \frac{2UC_{H_2}^\Sigma}{g\alpha_H^{inlet}100} \int_{T_0}^{T_1} (\alpha_H - \alpha_H^{inlet}) dT \frac{1}{\beta}, \quad (1.5)$$

где U – скорость потока, молекул/сек;

$C_{H_2}^\Sigma$ – суммарная концентрация водорода и дейтерия в газовой фазе (H_2+HD+D_2), мол. %;

g – навеска, г;

T – температура, °C;

β – скорость нагрева, °C/сек.

На данном образце катализатора количество обменоспособных атомов водорода оставляет приблизительно $120 \cdot 10^{19}$ [ат/г] в расчете на грамм катализатора, или $1 \cdot 10^{19}$ [ат/м²] в расчете на единицу поверхности. Это соответствует примерно 70% от монослойного покрытия всей поверхности катализатора, то есть намного больше концентрации платиновых центров, которая составляет $0.006 \cdot 10^{19}$ [ат/м²]. Из этого следует, что обменоспособный водород катализатора в основном, вероятно, входит в состав ОН-групп носителя. По сравнению с ними, количество водорода, адсорбированного на платине пренебрежимо мало. Полученные данные не объясняют влияния платины на каталитическую активность сульфатированного диоксида циркония, так как видно, что обмен с газовой фазой осуществляют как платина, так и ОН-группы носителя. Поэтому, для выяснения возможной роли платины как поставщика активированного водорода на поверхности сульфатированного диоксида циркония, исследовали также образец SZA, не содержащий платины.

Сравнение зависимостей $\alpha_H(T)$ и $f_{HD}(T)$, полученных на образце носителя SZA, с данными, полученными на образце Pt/SZA, приведены на рисунке 1.45.

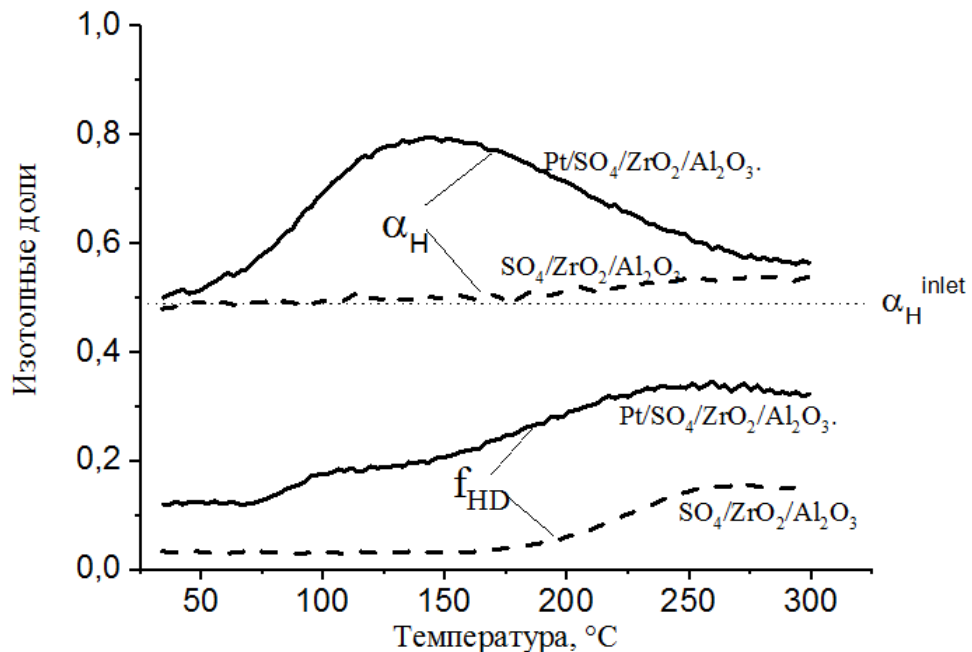


Рисунок 1.45 – Зависимости атомной доли H и молекулярной доли HD при изотопном обмене в режиме температурно-программированного восстановления на SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ в сравнении с Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃

В отличие от образца Pt/SZA, образец, не содержащий платины, не проявляет способности к обмену водородом, так как до температуры 200°C изотопный состав смеси, наблюдаемый на

выходе из реактора, совпадает с изотопным составом исходной смеси, то есть скорость изотопного обмена пренебрежимо мала. Начиная с 200°C, интенсивность межфазного обмена постепенно возрастает, тем не менее она гораздо ниже, чем на образце, содержащем платину. Из этого следует, что, действительно, платина, адсорбирующая водород, вовлекает в изотопный обмен ОН-группы носителя, количество которых значительно больше, чем количество платины. Полученные результаты подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о роли платины как поставщика водорода, не только предотвращающего образование коксовых отложений, но и способного влиять на активные кислотные центры поверхности носителя.

Для того чтобы установить возможность участия платины в активации водорода в смесевых катализаторах, были исследованы образцы М-4 и смесевого катализатора М-4 + SZA. Полученные данные представлены на рисунке 1.46. Как видно, изотопный обмен на М-4 происходит уже при комнатной температуре, а при 100°C достигается равновесие. Оцениваемое по величине площади между кривыми $\alpha_H(T)$ и α_H^{inlet} , количество обменоспособного водорода на поверхности Pt/Al₂O₃, как и в случае Pt/SZA, значительно превышает количество платиновых центров, то есть в этом случае в обмен также включаются ОН-группы носителя. Скорость дейтерообмена на алюмоксидном образце выше, чем на сульфатциркониевом. Оксид алюминия, не содержащий платины, не проявляет способности к изотопному обмену. Смесевой катализатор, как и ожидалось, также способен к изотопному обмену при комнатной температуре, но вследствие того, что к моменту начала нагрева реактора и регистрации состава газовой смеси происходит частичное замещение водорода на дейтерий на поверхности образца, невозможно точно определить количество участвующих ОН-групп на данном образце. Таким образом, неясно, вовлекаются ли ОН-группы SZA в изотопный обмен на смесевом катализаторе.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что ОН-группы образцов, не содержащих платину, в области температур до 200°C не участвуют в изотопном обмене, а при температурах выше 200°C скорость изотопного обмена невелика. Введение платины в образцы значительно увеличивает скорость изотопного обмена, причем в процесс вовлекаются ОН-группы в количествах, во много раз превышающих содержание платиновых центров. Также нужно отметить, что формы платины, содержащиеся в образце на основе оксида алюминия, проявляют более высокую способность к ускорению изотопного обмена, чем платина, содержащаяся в Pt/SZA.

При проведении исследований в температурном интервале от 70 до 200°C наблюдалась также довольно интенсивная десорбция воды, как видно из рисунка 1.47. В случае образца SZA количество воды, содержащей дейтерий, невелико, так как большая часть воды десорбируется до начала изотопного обмена (200°C). На образцах, содержащих платину, вследствие большей

скорости изотопного обмена, протекающего также при более низких температурах (выше 50°C), изотопный обмен предваряет десорбцию воды, вследствие чего количество воды, содержащей дейтерий, довольно велико. Данное обстоятельство осложняет количественный анализ кинетических характеристик изотопного обмена на образцах, содержащих платину, поэтому последующие эксперименты по методике SSITKA проводились при температуре 200°C , при которой подавляющее количество воды десорбируется до начала эксперимента.

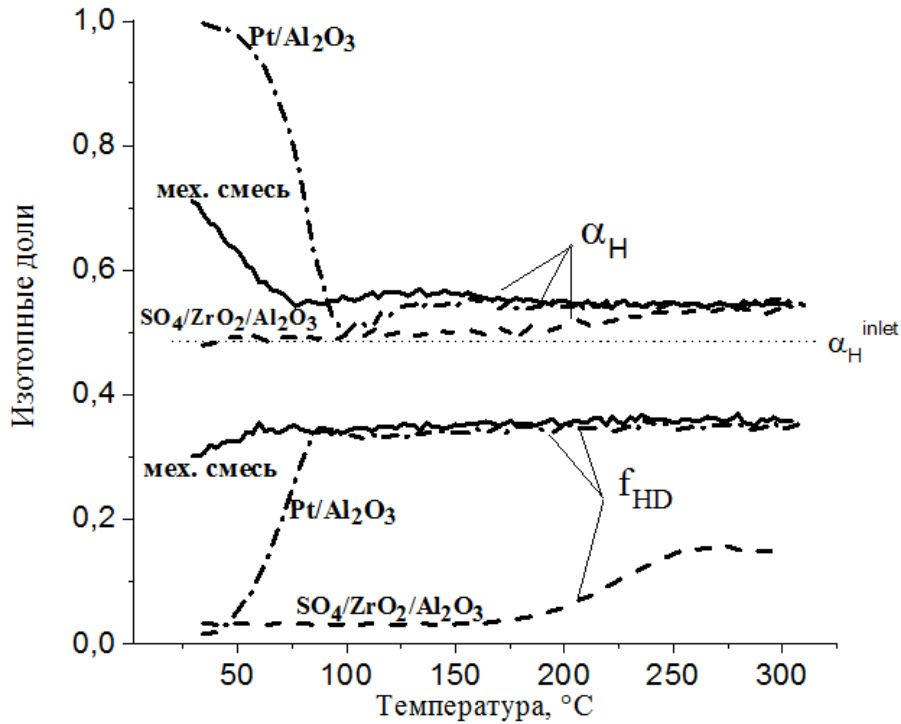


Рисунок 1.46 – Зависимости концентраций H_2 , HD, D_2 , а также атомной доли H и молекулярной доли HD в режиме температурно-программированного восстановления на механической смеси $\text{PtAl}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и отдельных компонентах этой смеси

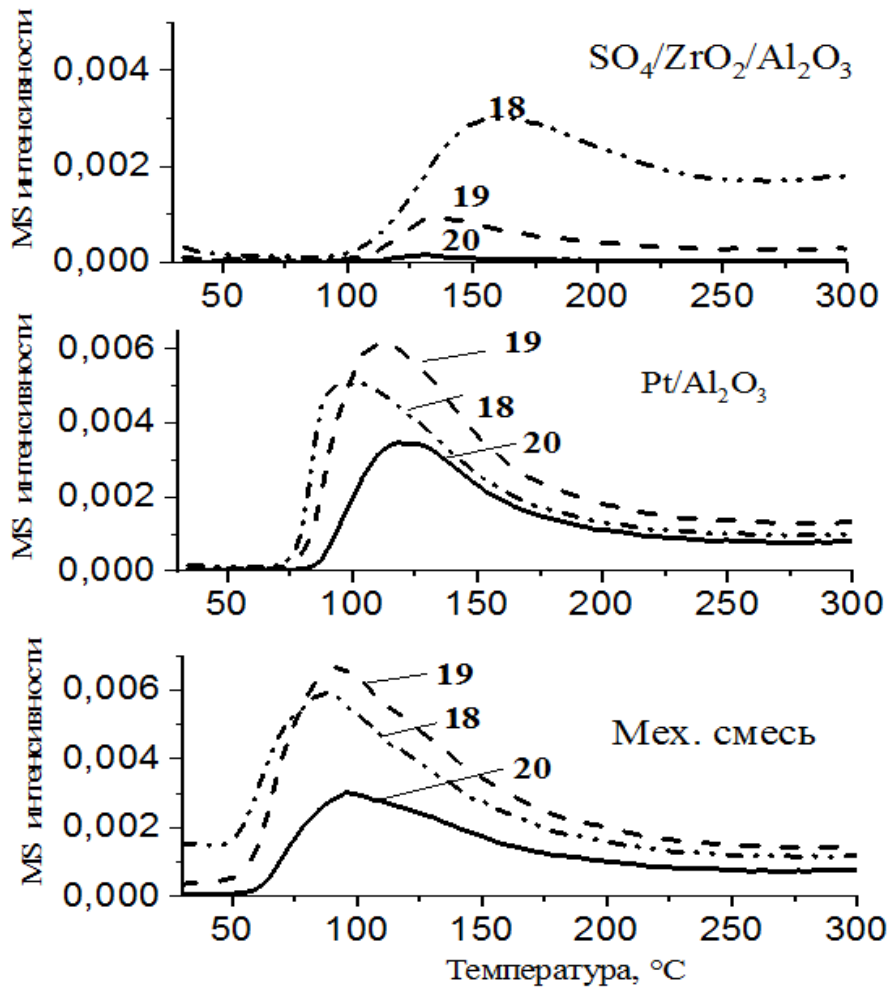


Рисунок 1.47 – Зависимость интенсивности масс-спектров D_2O (20), HDO (19) и H_2O+OD (18) от температуры, наблюдаемые в спектрах ТПР на различных образцах катализаторов

Исследование H/D обмена по методике SSITKA

Для количественной оценки содержания обменоспособных OH-групп и скоростей межфазного обмена образцы M-4, SZA, смешевой катализатор M-4+SZA и катализатор Pt/SZA были исследованы по методике SSITKA (изотопный обмен в условиях стационарного состояния системы), предполагающей непрерывное измерение атомных и молекулярных долей продуктов изотопного обмена в изотермическом режиме на предварительно обработанных водородом образцах. Полученные результаты представлены на рисунках 1.48-1.51.

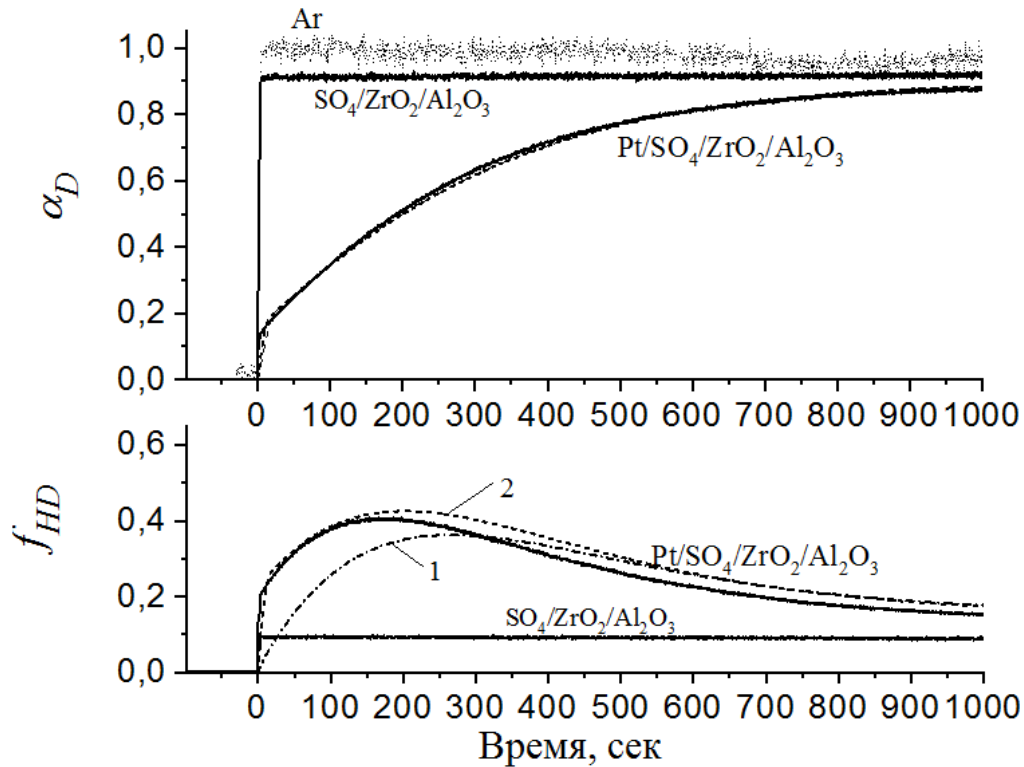


Рисунок 1.48 – Зависимость атомной изотопной доли дейтерия и молекулярной изотопной доли HD в режиме SSITKA на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет согласно модели). $T=200^\circ\text{C}$, навеска 0,2 грамма

На рисунке 1.48 представлены зависимости атомной доли дейтерия и молекулярной доли HD от времени эксперимента для образцов SZA и Pt/SZA.

На носителе, не содержащем платины, атомная доля дейтерия, как и молекулярная доля HD, мгновенно выходят на уровень, соответствующий их содержанию в исходной смеси. Следовательно, скорости как межфазного, так и гомофазного обмена на этой системе даже при температуре 200°C пренебрежимо малы. Образец, содержащий платину, показывает постепенное увеличение атомной доли дейтерия на протяжении длительного времени, что свидетельствует о протекании межфазного обмена и большом количестве обменоспособных атомов водорода на поверхности катализатора. Количество поверхностного водорода, участвующего в изотопном обмене, оценивается аналогично ТПР по величине площади между кривой зависимости атомной доли дейтерия от времени и линией, соответствующей атомной доле дейтерия в подаваемой смеси. Расчетное количество обменоспособного водорода на поверхности составляет $84 \cdot 10^{19}$ [ат/г], или $0.7 \cdot 10^{19}$ [ат/м²]. Истинное количество обменоспособного водорода может превышать расчетное на величину около 10%, так как в эксперименте не достигается полного замещения поверхностного водорода. Несмотря на это, расчетное количество обменоспособного водорода по методике SSITKA меньше, чем по

данным ТПР ($1 \cdot 10^{19}$ [ат/м²]), что можно объяснить вовлечением в режиме ТПР в изотопный обмен воды, адсорбированной на поверхности.

Молекулярная изотопная доля f_{HD} сначала растет, достигая максимума при степени изотопного замещения поверхностного водорода 50%. После этого f_{HD} уменьшается, постепенно приближаясь к доле HD в исходной смеси.

На рисунке 1.49 представлены зависимости атомной доли дейтерия и молекулярной доли HD от времени эксперимента для образцов Pt/Al₂O₃ и Al₂O₃.

Образец алюмоксидного носителя, не содержащего платины, показывает результаты, аналогичные образцу SZA, то есть и в данном случае скорость дейтерообмена пренебрежимо мала. Введение платины в образец приводит к тому, что в начальный период времени (50 сек) изотопная доля дейтерия на выходе из реактора близка к нулю. Это означает, что дейтерий из газовой фазы полностью переходит на катализатор, то есть скорость межфазного обмена очень велика. Концентрация обменоспособных атомов водорода на поверхности Pt/Al₂O₃ составляет $130 \cdot 10^{19}$ [ат/г] или $0.65 \cdot 10^{19}$ [ат/м²].

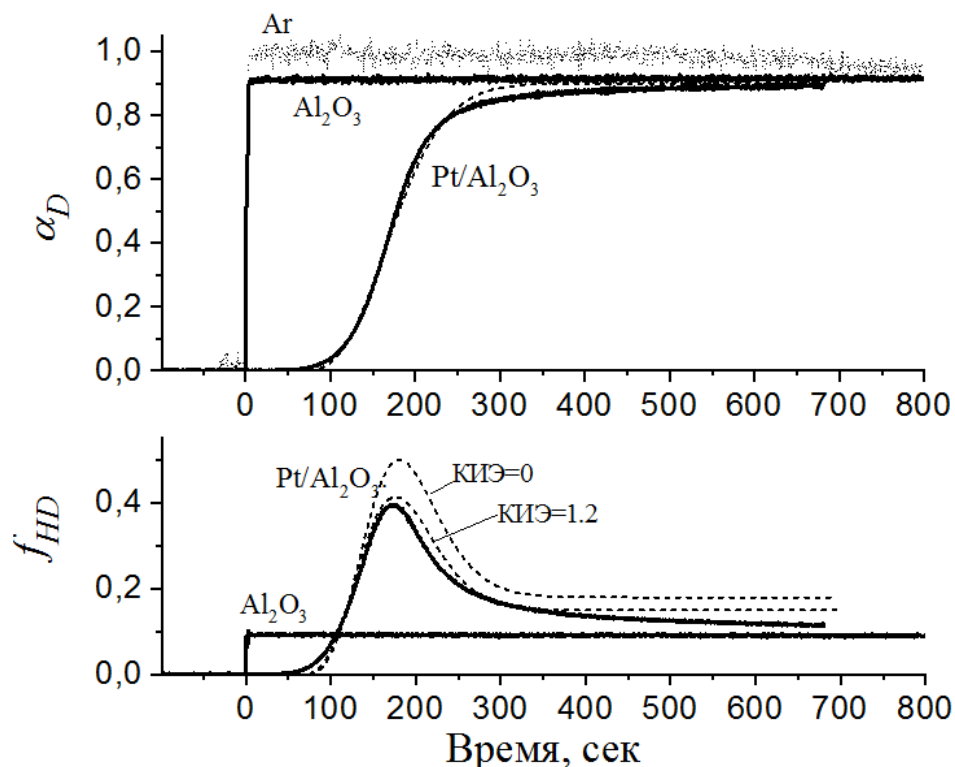


Рисунок 1.49 – Зависимость атомной изотопной доли дейтерия и молекулярной изотопной доли HD в режиме SSITKA на Pt/Al₂O₃ и Al₂O₃ (T=200°C, навеска 0,1 грамма). Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет

Из полученных значений концентрации обменоспособных атомов водорода на поверхности М-4 и Pt/SZA можно сделать вывод, что в пересчете на единицу поверхности концентрации ОН-групп на поверхности Al_2O_3 и $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ довольно близки. Тем не менее, концентрация ОН-групп в пересчете на массу у образца Pt/SZA примерно в 1,5 раза выше. Вместе с этим, наблюдаемая скорость обмена на М-4 значительно выше, что формально показывает значительно более высокую удельную активность М-4, чем Pt/SZA, несмотря на то, что, как установлено, Pt/SZA содержит более сильные кислотные центры. Предположительно, такой эффект связан с тем, что лимитирующей стадией изотопного обмена на этих образцах является диссоциация молекулярного водорода на платине. Исходя из этого предположения, скорость обмена определяется стадией диссоциации водорода, поэтому различия в скоростях объясняются наличием платины в этих образцах в разных состояниях.

На рисунке 1.50 представлены данные, полученные для смешанного катализатора с массовым отношением между М-4 и SZA 1 : 1 в сравнении с индивидуальными компонентами этого катализатора. С целью количественного сравнения навески отдельных компонентов были взяты в массах, соответствующих массе компонентов в навеске смешанного катализатора, то есть в два раза меньше его общей массы. Таким образом, можно провести сравнение получаемых скоростей обмена и содержания обменоспособного водорода на этих образцах.

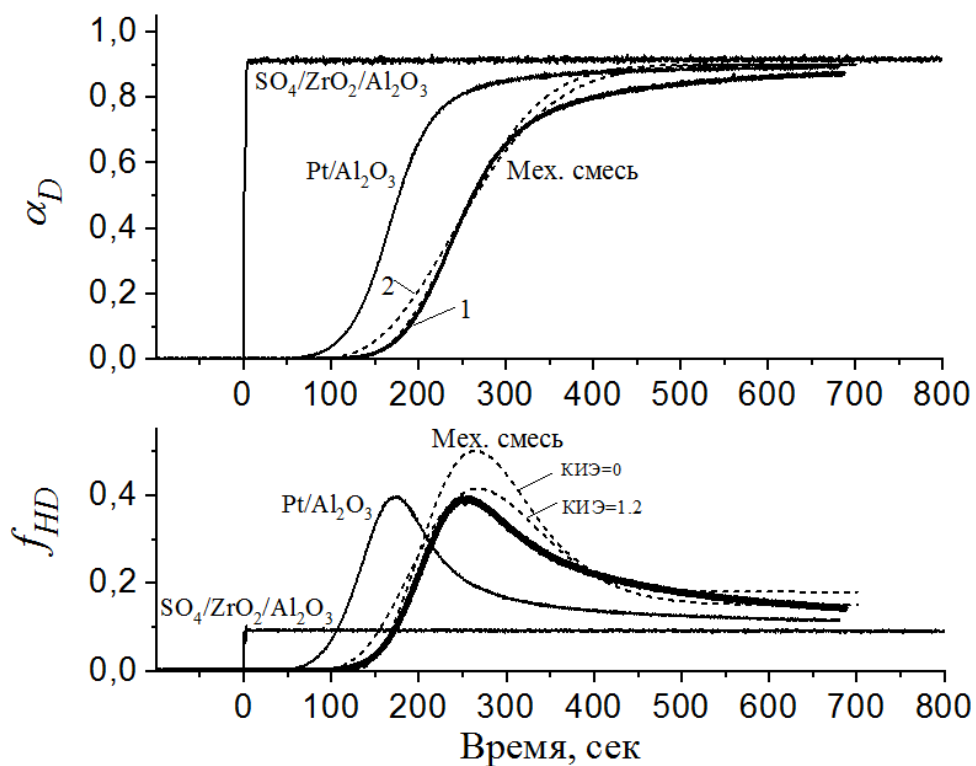


Рисунок 1.50 – Зависимость атомной изотопной доли дейтерия и молекулярной изотопной доли HD в режиме SSITKA на механической смеси Pt/Al₂O₃+ SO₄/ZrO₂/Al₂O₃, в сравнении с отдельными компонентами этой смеси (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет)

Очевидно, что в случае независимого изотопного обмена на обоих компонентах смесового катализатора скорость обмена должна быть равна сумме скоростей обмена на обоих компонентах, а так как показано, что скорость обмена на образце SZA пренебрежимо мала, то кривые зависимости атомных долей дейтерия от времени должны совпадать. Однако, наблюдается значительное различие между полученными в результате кривыми. Площадь между кривыми $\alpha_D(t)$ и $\alpha_D^{\text{inlet}}(t)$ для смесового катализатора примерно в полтора раза больше, чем для M-4. Таким образом, в процессе изотопного обмена включаются атомы водорода, принадлежащие поверхности SZA. Разность между площадями, определенными для образца смесового катализатора и образца M-4, пропорциональна количеству атомов водорода, включенных в процесс дейтерообмена, на поверхности SZA. Для данного образца содержание обменоспособных атомов водорода SZA составляет $70 \cdot 10^{19}$ [ат/г] в расчете на грамм кислотного компонента, что близко к концентрации обменоспособного водорода на образце Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃. Таким образом, в изотопный обмен на образце смесового катализатора включается подавляющая часть ОН групп кислотного компонента.

На рисунке 1.51 представлено сравнение образцов смесового катализатора с массовым соотношением между M-4 и SZA 1 : 1 и 1 : 4. Видно, что увеличение доли SZA приводит к уменьшению наблюдаемой скорости дейтерообмена.

Это может быть связано как с лимитирующим влиянием стадии диссоциации водорода на платине, приводящим к снижению количества диссоциированного водорода при уменьшении доли M-4 и, соответственно, к снижению общей скорости дейтерообмена, так и с лимитирующим влиянием спилловера водорода, поскольку изменение соотношения между компонентами смесового катализатора должно приводить к изменению поверхности раздела фаз. Для выяснения лимитирующей стадии процесса изотопного обмена необходимо использовать численное моделирование на основании полученных данных. Однако имеющаяся информация уже позволила подтвердить, что различие в формах платины на образцах на основе оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония приводит к различной скорости водородного обмена, а также, что водород, адсорбированный на платине, способен обмениваться с водородом, содержащимся на поверхности носителя, даже в случае смесовых катализаторов, на поверхности не содержащего платины сульфатциркониевого компонента. Полученные данные также позволили предположить схемы механизмов изотопного обмена на массивном катализаторе Pt/SZA и смесовом катализаторе Pt/Al₂O₃ + SZA, приведенные на рисунке 1.52.

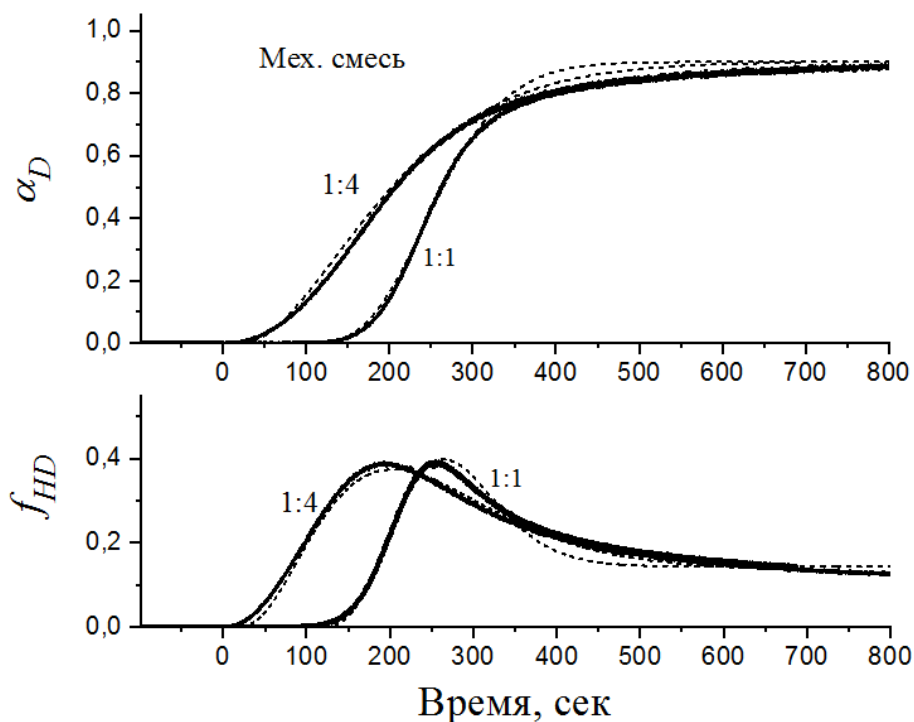


Рисунок 1.51 – Зависимость атомной изотопной доли дейтерия и молекулярной изотопной доли HD в режиме SSITKA на образцах механической смеси Pt/Al₂O₃ + SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ с различным соотношением металлического и кислотного компонентов (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет)

Из рисунка 1.52 видно, что водород в составе гидроксильных групп поверхности Pt/SZA обменивается с газообразным дейтерием не напрямую, а только через стадию адсорбции дейтерия платиной. Таким образом, наличие платины способствует изотопному обмену между газовой фазой и поверхностью сульфатированного диоксида циркония. В случае механической смеси изотопный обмен протекает также через стадию адсорбции дейтерия на платине, причем адсорбированный дейтерий обменивается с атомами водорода как на поверхности оксида алюминия, так и на поверхности диоксида циркония, отделенной пространственно. Непосредственно фиксируемый рост содержания HD и H₂ в газовой смеси обеспечивается десорбцией обменного водорода с платины.

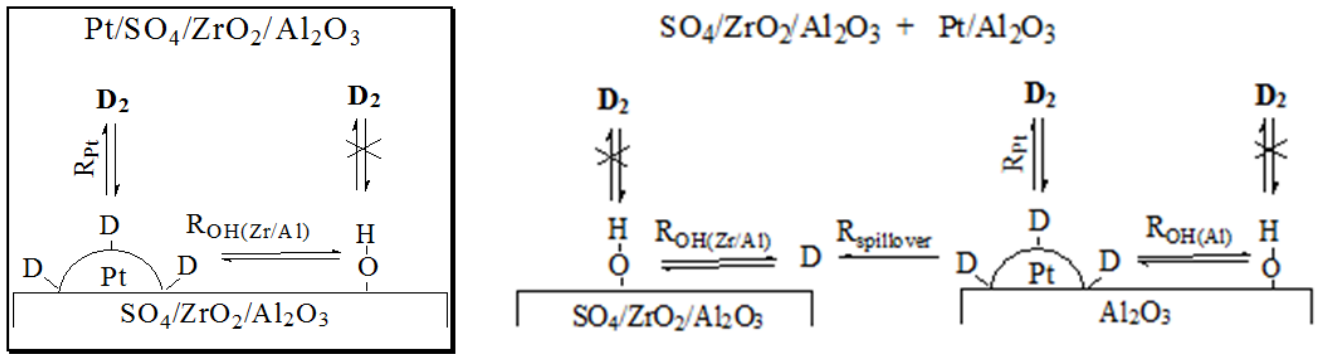


Рисунок 1.52 – Схемы механизмов изотопного обмена на образцах Pt/SZA и M-4 + SZA

Численный анализ данных изотопных экспериментов по методике Е.М. Sadovskaya et al.

[161]

Для описания изотопного обмена использовалась модель реакции, протекающей в реакторе идеального вытеснения, которая представляет собой систему гиперболических (для газовой фазы) и обыкновенных (для поверхности) дифференциальных уравнений. Для простейшего механизма изотопного обмена на однородной поверхности эти уравнения записываются следующим образом.

$$C_{H_2} \left(\frac{\alpha_{H_2}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha_{H_2}}{\partial \xi} \right) = -bR(\alpha_{H_2} - \alpha_{[H]}) \quad , \quad (1.6)$$

$$\theta_{[H]} \frac{\partial \alpha_{[H]}}{\partial t} = R(\alpha_{H_2} - \alpha_{[H]}) \quad . \quad (1.7)$$

Начальные условия $t = 0: \alpha_{H_2} = 0, \alpha_{[H]} = 0,$

Граничные условия $\xi = 0: \alpha_{H_2} = \alpha^{input}.$

Полученные согласно данной модели кривые зависимости $\alpha_D(t)$ удовлетворительно соответствуют экспериментальным зависимостям и приведены для образца Pt/SZA на рисунке 1.48 и для образца Pt/Al₂O₃ на рисунке 1.49 пунктиром. Такое описание означает, что все OH-группы на поверхности данных образцов равнодоступны для изотопного обмена и замещаются с одной и той же скоростью. Это может соответствовать двум случаям: во-первых, скорость изотопного замещения водорода OH-групп может лимитироваться стадией диссоциации водорода на платине, при этом скорость диффузии атомарного водорода и скорость обмена с OH-группами значительно больше; во-вторых, OH-группы поверхности носителей одинаково активны в реакции изотопного обмена, в таком случае обмен H \leftrightarrow OH является лимитирующей стадией, при этом скорость диссоциации водорода и скорость поверхностной диффузии много больше. Эти варианты кинетически неразличимы, поэтому были определены только

наблюдаемые скорости изотопного обмена и количество обменоспособных атомов водорода на поверхности катализаторов, приведенные в таблице 1.21.

Таблица 1.21 – Скорости изотопного обмена r и количество обменоспособных атомов водорода θ на платиносодержащих образцах

Образец	r , ат/г*с	$\theta_{[H]}$, ат/г
Pt/SZA	$0.6 \cdot 10^{19}$	85
M-4	$20 \cdot 10^{19}$	133

Исходя из предположения, что на обоих образцах наблюдаемая скорость обмена лимитируется на стадии обмена ОН-групп с протонами, можно сделать вывод, что скорость обмена в расчете на одну ОН группу на более сильном кислотном носителе SZA (0.007 1/с) в двадцать раз меньше, чем на Al_2O_3 (0.15 1/с). Это маловероятно, поэтому, скорее всего, скорость обмена на Pt/SZA лимитируется стадией диссоциации молекулярного водорода на платиновых центрах. Скорость этой стадии можно определить через общую скорость обмена и содержание платиновых центров в образце. Таким образом, скорость этой стадии составляет 1 ат/с в расчете на один атом платины, тогда как для Pt/ Al_2O_3 оценка скорости по нижнему пределу дает 20 ат/с в расчете на один атом платины. Такое большое различие в скоростях диссоциации водорода на платиновых центрах подтверждает, что платина в этих образцах находится в разных химических состояниях. Скорость диссоциации водорода на Pt нанесенной на Al_2O_3 как минимум в 20 раз превышает скорость диссоциации на Pt, нанесенной на SZA

Для описания изотопного обмена на образцах смешанного катализатора M-4 + SZA было предположено, что скорость диссоциации водорода в расчете на один атом платины на образцах смешанного катализатора и на образце M-4 одинакова, то есть введение SZA не оказывает влияния на свойства платины на оксиде алюминия. Также было предположено, что скорости изотопного обмена ОН групп с атомарным водородом в расчете на одну ОН группу на чистых компонентах равна скорости изотопного обмена на этих же компонентах в составе механической смеси.

Использование модели однородной поверхности приводит к тому, что расчетные скорости изотопного обмена, нормированные на число платиновых центров, на образцах с разным соотношением компонентов оказываются существенно различными, причем скорость уменьшается с увеличением содержания SZA. Из этого можно сделать вывод, что в изотопном обмене с ОН-группами SZA диссоциация водорода на платине не является лимитирующей стадией, а также, что скорость обмена ОН-групп SZA с молекулярным водородом меньше, чем

для оксида алюминия. Поэтому была использована усложненная модель изотопного обмена согласно схеме, показанной на рисунке 1.52.

$$C_{H_2} \left(\frac{\partial \alpha_{g.f.}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha_{g.f.}}{\partial \xi} \right) = -bR_{Pt}(\alpha_{g.f.} - \alpha_{Pt}) \quad , \quad (1.8)$$

$$\theta_{Pt} \frac{\partial \alpha_{Pt}}{\partial t} = R_{Pt}(\alpha_{g.f.} - \alpha_{Pt}) - R_{OH(Al)}(\alpha_{Pt} - \alpha_{OH(Al)}) - R^*_{OH(Zr/Al)}(\alpha_{Pt} - \alpha_{OH(Zr/Al)}) \quad , \quad (1.9)$$

$$\theta_{OH(Al)} \frac{\partial \alpha_{OH(Al)}}{\partial t} = R_{OH(Al)}(\alpha_{Pt} - \alpha_{OH(Al)}) \quad , \quad (1.10)$$

$$\theta_{OH(Zr/Al)} \frac{\partial \alpha_{OH(Zr/Al)}}{\partial t} = R^*_{OH(Zr/Al)}(\alpha_{Pt} - \alpha_{OH(Zr/Al)}) \quad , \quad (1.11)$$

где $R^*_{OH(Zr/Al)} = \frac{R_{OH(Zr/Al)}R_{spillover}}{R_{OH(Zr/Al)} + R_{spillover}}$ – скорость брутто стадии дейтеробмена на кислотном компоненте, которая включает стадии собственно обмена $R_{OH(Zr/Al)}$ и спилловера с металлического компонента на кислотный.

Количество обменоспособного водорода на платине θ_{Pt} принималось равным числу атомов платины. Количество обменоспособного водорода на металлическом компоненте $\theta_{OH(Al)}$ задавалось в соответствии с полученной ранее оценкой на образце Al_2O_3 с учетом весового содержания Al_2O_3 в смесевом катализаторе.

Основными параметрами этой модели в данном случае являлись скорости стадий диссоциации на платине, изотопного обмена с OH-группами оксида алюминия и изотопного обмена с OH-группами SZA, а также количество обменоспособного водорода на кислотном компоненте. Следует заметить, что $\theta_{OH(Zr/Al)}$ определяется по интегральному количеству замещенных атомов водорода и не коррелирует со скоростями стадий. Расчетные значения $R^*_{OH(Zr/Al)}$ и $\theta_{OH(Zr/Al)}$ в пересчете на массу смесевых катализаторов приведены в таблице 1.22.

Таблица 1.22 – Скорости обмена с OH-группами SZA и количество обменоспособного водорода на образцах смесевых катализаторов с различным соотношением между SZA и Pt/ Al_2O_3

Pt/ Al_2O_3 : SZA	$R^*_{OH(Zr/Al)}$, ат/г*с	$\theta_{OH(Zr/Al)}$, ат/г
1 : 1	$3 \cdot 10^{19}$	$30 \cdot 10^{19}$
1 : 4	$1,2 \cdot 10^{19}$	$50 \cdot 10^{19}$

Так как, фактически, полученное значение для $R_{OH(Zr/Al)}$ характеризует лимитирующую стадию, то можно рассмотреть два случая. Если лимитирующей стадией является стадия изотопного обмена на SZA, то $R_{spillover} \gg R_{OH(Zr/Al)}$, поэтому, скорость обмена ОН групп кислотного SZA на образце с соотношением 1:1 будет составлять 0.1 с^{-1} в расчете на одну ОН-группу, а на образце с соотношением 1:4 намного меньше – 0.06 с^{-1} , что не может быть верным, так как скорость изотопного обмена на SZA не может различаться в зависимости от его содержания в смесевом катализаторе. Если же лимитирующей стадией является стадия спилловера водорода на SZA, то $R_{spillover} = R_{OH(Zr/Al)}$, следовательно, скорости спилловера на образцах с различным соотношением компонентов различаются. Это можно объяснить тем, что скорость спилловера зависит от площади поверхности контакта между двумя компонентами, соответственно скорость тем выше, чем однородней состав смесевых катализаторов. Вследствие корреляции между R_{Pt} и $R_{OH(Al)}$, их значения (как и ранее на образце Al_2O_3) удалось оценить только по нижнему пределу.

Таким образом, на основании численного анализа зависимостей изотопной доли от времени на различных образцах катализатора, мы можем сделать следующие выводы: на Pt/SZA скорость дейтерообмена лимитируется скоростью диссоциации водорода, а на SZA в составе смесевых катализаторов – скоростью спилловера водорода с металлического компонента. Полученные оценки скоростей стадий дейтерообмена представлены в таблице 1.23.

Таблица 1.23 – Скорости различных стадий дейтерообмена на массивном и смесевом катализаторах

Катализатор	$R_{Pt(Al_2O_3)}$ *	$R_{OH(Al)}$ **	$R_{Pt(SO_4/ZrO_2/Al_2O_3)}$ *	$R_{OH(Zr/Al)}$ **	$R_{spillover}$, [ат/Г·с].
Pt/SZA	-	-	1	$\gg 0.1$	-
Pt/ Al_2O_3	>20	>0.15	-	-	-
Pt/ Al_2O_3 + SZA	1:1	>20	-	$\gg 0.1$	$3 \cdot 10^{19}$
	1:4	>20	-	$\gg 0.1$	$1 \cdot 10^{19}$

* - в расчете на один атом платины, ** - в расчете на одну ОН группу.

На основании полученных данных была предпринята попытка определения механизма дейтерообмена на сульфатциркониевых катализаторах. В литературе, как правило, рассматриваются два механизма межфазного обмена водорода на платине: тип I – одностадийный обмен молекулы водорода с адсорбированным атомом водорода через образование трехатомного комплекса; тип II, двухстадийный обмен, включающий

предварительную стадию диссоциации молекулярного водорода. В зависимости от типа обмена, скорость образования HD выражается одним из следующих уравнений:

$$\text{тип I : } C_{H_2} \left(\frac{f_{HD}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{f_{HD}}{\partial \xi} \right) = -bR_{Pt} (\alpha_{H_2} (1 - \alpha_{[H]}) + \alpha_{[H]} (1 - \alpha_{H_2}) - f_{HD})$$

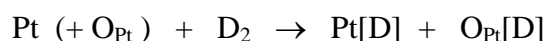
$$\text{тип II: } C_{H_2} \left(\frac{f_{HD}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{f_{HD}}{\partial \xi} \right) = -bR_{Pt} (2\alpha_{[H]} (1 - \alpha_{[H]}) - f_{HD})$$

Согласно литературным данным [162], на металлической платине дейтерообмен по механизму типа I протекает только при очень низких температурах (до 150 К). При более высоких температурах обмен протекает через диссоциацию водорода по механизму второго типа.

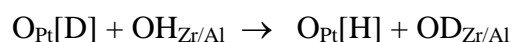
Численный анализ зависимости $f_{HD}(t)$ на образцах механической смеси и Pt/Al₂O₃ показал, что обмен, как и предполагалось, реализуется по диссоциативному механизму (тип II). На рисунках 1.49-1.51 пунктиром показаны расчетные зависимости с учетом поправки на кинетический изотопный эффект. В то же время численный анализ зависимости $f_{HD}(t)$ на образце Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ не дал удовлетворительного согласования с экспериментальными данными при использовании уравнения типа II. На рисунке 1.48 пунктиром показаны расчетные зависимости для механизмов типа I и типа II. Как видно, формально изотопный обмен в этой системе реализуется по механизму типа I. Однако, если исходить из классической интерпретации механизма обмена первого типа, исключая стадию диссоциации водорода и его переноса, невозможно объяснить включение в дейтерообмен OH-групп носителя, так как было показано, что скорость их обмена с молекулярным водородом пренебрежимо мала. Кроме того, экспериментально показано, что диссоциация водорода на платине происходит уже при 100 К.

Механизм обмена типа I может интерпретироваться и другим образом. Так, применительно к изотопному обмену кислорода на оксидах, предлагается интерпретация, предусматривающая диссоциативную адсорбцию кислорода с образованием двух различных поверхностных форм кислорода, из которых только одна участвует в изотопном обмене с кислородом оксида [163]. Согласно такой интерпретации, в предположении, что платина находится в окисленном состоянии, можно представить механизм обмена на Pt/SZA следующим образом:

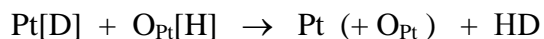
1. молекула дейтерия, диссоциируя на платиновом центре, образует две формы поверхностного дейтерия: прочносвязанную с атомом Pt и слабо связанную с атомом кислорода:



2. слабосвязанный водород обменивается с OH группами носителя:



3. затем рекомбинирует с прочносвязанной формой:



Такой механизм описывается уравнением I типа.

Из полученных методом численного моделирования данных следует, что диссоциация водорода на платине, нанесенной на Al_2O_3 и на SZA, происходит по различным механизмам. В первом случае реализуется гомолитический механизм, при котором образуется одна легко связанная форма поверхностного водорода, которая может переходить на поверхность носителя. Во втором случае реализуется гетеролитический механизм, при котором образуется две различные формы поверхностного водорода, из которых только слабосвязанная может переходить на носитель. Предположительно, прочносвязанная форма – это Pt-H^- , а слабо связанная – $\text{Pt-O}^- \text{-H}^+$. Однако, не исключено, что прочно связанные формы поверхностного водорода образуются с участием серы, которая концентрируется на периферии платиновой частицы. Полученные представления о природе взаимодействия платины в Pt/SZA с водородом коррелируют с возможностью платины гетеролитически адсорбировать водород.

Таким образом, на основании полученных методами изотопного обмена результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, в области температур $T \leq 200^\circ\text{C}$ скорость прямого изотопного обмена между молекулярным водородом и OH-группами на поверхности SZA и Al_2O_3 пренебрежимо мала, тогда как на нанесенном платиновом катализаторе Pt/SZA дейтеробмен наблюдается, начиная с температуры 70°C . За счет диссоциации водорода на платине и спилловера атомарного водорода (или H^+) с платины на носитель в обмен включаются OH-группы на поверхности SZA. Лимитирующей стадией этого обмена является стадия диссоциации водорода на платиновых центрах. Во-вторых, на катализаторах, представляющих механическую смесь SZA + Pt/ Al_2O_3 , высокие скорости дейтеробмена наблюдаются уже при комнатной температуре. В обмене участвуют как OH-группы на Al_2O_3 , так и OH-группы кислотного компонента. Скорость дейтеробмена на кислотном компоненте SZA в составе механической смеси лимитируется спилловером водорода с металлического компонента. И, наконец, изотопный обмен на платине, нанесенной на Al_2O_3 , происходит по механизму типа II, предусматривающему гомолитическую диссоциацию водорода с образованием одной слабосвязанной формы поверхностного водорода, а изотопный обмен на платине, нанесенной на SZA, происходит по механизму типа I, предусматривающему диссоциацию водорода с образованием различных по прочности связи с поверхностью форм адсорбированного водорода (предположительно, гидрид-иона и протона). Скорость диссоциации водорода на Pt/ Al_2O_3 более, чем на порядок превышает скорость диссоциации на Pt/SZA. Все это свидетельствует о различном состоянии платины на этих катализаторах.

Из этого можно сделать вывод, что особое электронное состояние платины в образце Pt/SZA обеспечивает в атмосфере водорода как диффузию водорода по поверхности (предположительно в форме протона), что, вероятно, может приводить к увеличению количества и силы кислотных центров поверхности, так и образование прочносвязанной формы адсорбированного на платине водорода (предположительно гидрид-иона), которая может участвовать в процессе изомеризации как поставщик гидрид-иона к карбокатионам, адсорбированным на поверхности катализатора.

Заключение к Главе 1

С целью выяснения влияния состояния металлов платины и палладия были проведены опыты по изомеризации гексана на смесях катализаторов, когда к кислотному компоненту $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ добавили в различном весовом соотношении Pt(Pd)-содержащие катализаторы на носителях Al_2O_3 и SiO_2 . Алюмоплатиновые и алюмопалладиевые катализаторы сами по себе являются активными катализаторами изомеризации. Однако эти катализаторы проявляют активность в области температуры выше 340°C , что характерно для высокотемпературной изомеризации по бифункциональному механизму. Добавка в механическую смесь к алюмоплатиновому (алюмопалладиевому) катализаторам кислотного компонента смещает реакцию в температурный диапазон $180\text{--}220^\circ\text{C}$ значительно ниже диапазона $380\text{--}420^\circ\text{C}$ для индивидуальных катализаторов Pt(Pd)/ Al_2O_3 . По величинам конверсии и выходу изомеров смесевые катализаторы с заряженными частицами металлов занимают положение, которое близко индивидуальным высокоактивным катализатором Pt(Pd)/ $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В механических смесях кислотного компонента с Pt(Pd)-катализаторами на основе SiO_2 температурный интервал активности в реакции изомеризации гексана существенно выше. Полученные результаты показывают, что заряженное состояние металла Pt(Pd) играет определенную роль в катализе реакции изомеризации гексана. В механических смесях катализаторы с заряженными частицам активны в существенно другом, значительно более низком температурном интервале по сравнению со смесями на основе Pt(Pd)/ SiO_2 катализаторов (металлические атомы Me^0). По-видимому, в смесевых катализаторах роль платины (палладия) и их участие следует рассматривать по другому механизму, отличному от бифункционального механизма. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что отличительной особенностью катализаторов Pt(Pd)/ Al_2O_3 является присутствие в ИК-спектрах полос поглощения, принадлежащих линейным формам

адсорбированного СО на окисленных центрах платины и палладия в катализаторах, которые были восстановлены водородом. Можно заключить, что даже после тренировки в H_2 при 500°C в алюмоплатиновых и в алюмопалладиевых катализаторах не происходило полного восстановления платины и палладия на оксиде алюминия. По данным РФЭС в восстановленных катализаторах регистрируются заряженные частицы с платиной Pt^{2+} и с палладием Pd^+ и Pd^{2+} .

Исследование водорода, адсорбированного поверхностью платиновых катализаторов с различным состоянием платины методом ИК-спектроскопии показало неоднородность адсорбированного водорода. В спектрах присутствуют полосы поглощения 2025, 2049 и 2091 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к гидридным формам адсорбированного водорода. Спектры были записаны после прогрева и выдержки катализаторов в водороде при повышенных температурах – при 300°C для катализатора $\text{Pt-Cl/Al}_2\text{O}_3$ и 250°C соответственно для сульфатциркониевых (в том числе смесевых) систем. Без прогрева в атмосфере водорода соответствующих п.п. зарегистрировано не было. Это свидетельствует об активированном характере образования гидридных форм водорода на различных катализаторах. Причем, частота полос различная, что указывает на несколько иной характер образующихся гидрид-ионов. Вместе с тем, можно отметить четко проявляющуюся тенденцию – при переходе к суперкислотной системе положения полос поглощения гидрид-ионов смещаются в высокочастотную область.

Результаты адсорбции водорода с образованием гидрид-ионов на платине были подтверждены методом Н/D обмена. Установлено, что Н-D обмен для системы $\text{Pt/SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходил при нагревании образца в атмосфере смеси водорода с изотопом с шагом 50°C до температуры 200°C . Только при температуре 100°C происходит Н-D обмен - полоса 2089 cm^{-1} смещается в область низких частот до 1481 cm^{-1} , что соответствует изотопному замещению Pt-H на Pt-D.

Проведенные исследования показали, что адсорбированный на катализаторах водород по своему составу неоднородный. Количество адсорбированного водорода для $\text{Pt(Pd)/Al}_2\text{O}_3$ в единицах Н/Ме, достигает величин 2 ат/ат, а для суперкислотной системы $\text{Pt/SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ эта величина составляет примерно 3 ат/ат. Установленный активированный характер адсорбции водорода обуславливает появление на заряженных атомах гидрид-ионов. Образующийся при гетеролитической диссоциации водорода протон, по-видимому диффундирует на носитель (спилловер водорода).

Высокая хемосорбционная емкость по водороду $\text{H/Pt}_s=2,75$ формально допускает адсорбцию водорода как в молекулярной, так и в атомарной формах. Молекулярная адсорбция водорода на металлической платине возможна только при низких температурах около 100 К, а

при температурах выше 0°C водород адсорбируется в атомарной форме. Поэтому в обычных условиях осуществления реакции изомеризации на кислотном катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур $120\text{--}220^{\circ}\text{C}$ адсорбцию водорода следует рассматривать как протекающую по диссоциативному механизму с образованием атомарного водорода на металлической Pt в составе дисперсных частиц Pt^0 с характеристической частотой поглощения $\text{CO}_{\text{адс}} 2099 \text{ см}^{-1}$.

Металлическая платина может выполнять важную функцию в катализаторе, т.к. одной из причин дезактивации суперкислотных катализаторов является коксообразование, обуславливающее блокировку сильнокислотных центров углеродными отложениями. В качестве таких соединений выступают аллильные и полиенильные катионы, а также полициклические ароматические соединения, образующиеся из алкенов в качестве побочных продуктов реакции изомеризации (Иванов А.В., Кустов Л.М. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. №.2. С. 21–52). Проведение реакции в присутствии водорода полностью подавляет образование подобных соединений, т.к. металлическая платина может обеспечить адсорбцию и подвод атомарного водорода к кислотным центрам и гидрирование образующихся на активных центрах полициклических ароматических соединений.

По данным ИК спектроскопии в кислотном катализаторе $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ состояние платины характеризуется суперпозицией трех состояний платины с характерными частотами 2099 см^{-1} , 2116 см^{-1} и 2151 см^{-1} относящимися к металлическим атомам Pt^0 , к структурам $(\text{Pt}-\text{H})^{\delta+}$ и к ионам Pt в структурах типа $(\text{SO}_3-\text{O})-\text{Pt}$. С использованием изотопного H/D обмена установлено, что при адсорбции водорода образуются гидрид-ионы на платине с п.п. 2091 см^{-1} . Образование гидридов платины носит активированный характер и наблюдается на катализаторах содержащих заряженную платину, поэтому логично связывать появление гидрид-ионов в результате адсорбции водорода на заряженных атомах платины. Можно предположить, что адсорбция водорода на таких атомах при повышенных температурах происходит по гетеролитическому механизму с образованием Pt^+-H^- и протона $\text{O}-\text{H}^+$ на носителе и при диссоциации водорода на поверхностных комплексах платины возможно образование новых или регенерация отработанных БКЦ. Взаимодействие протонов кислотных центров с частицами металла может объяснить дополнительное появление в ИК спектрах $\text{CO}_{\text{адс}}$ положительно заряженных частиц металлической платины (п.п. 2116 см^{-1}) за счет образования структур типа $(\text{Pt}^0-\text{H})^{\delta+}$. Теоретические исследования с применением методов квантовой химии показали возможность таких центров напрямую превращать алканы с образованием металл-карбеновых интермедиатов без непосредственного участия кислотных центров.

Другим следствием гетеролитической адсорбции водорода может быть понижение силы ЛКЦ вследствие отрыва и переноса гидрид-ионов, адсорбированных на ионах платины в комплексах типа $(\text{SO}_3-\text{O})-\text{Pt}$ с характерной частотой $\text{CO}_{\text{адс}} 2151 \text{ см}^{-1}$. С уменьшением силы

ЛКЦ в результате адсорбции гидрида скорость побочных процессов, приводящих к коксованию, по-видимому, также будет снижаться. Это способствует увеличению селективности и стабильности работы суперкислотного катализатора. Кроме того, заряженная платина может выступать как промежуточное звено в образовании и переносе гидрид-ионов на завершающей стадии реакции изомеризации гексана. Сокращение времени жизни реакционноспособных интермедиатов предотвращает протекание побочных реакций крекинга и полимеризации, приводящих к коксованию катализатора.

Специфические свойства платины в сульфатциркониевой системе к активированию адсорбции водорода в количествах H/Pt_s в диапазоне до $2\div 3$ ат/ат обуславливают высокие показатели стабильности и селективности сульфатированного диоксида циркония в низкотемпературной области изомеризации гексана. Диссоциативная адсорбция водорода на заряженной платине с образованием гидрид-ионов и протонов способствует модификации кислотных центров обоих типов (БКЦ и ЛКЦ), что обуславливает регенерацию и образование новых центров и изменение кислотности существующих центров в условиях осуществления реакции изомеризации гексана в среде водорода. Заряженные формы платины могут выступать на заключительной стадии реакции изомеризации как источник гидрид-ионов. С другой стороны, диссоциативная адсорбция водорода на металлической по состоянию платине является источником атомарного водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений, обеспечивая стабильность работы сульфатциркониевых катализаторов.

Заряженные частицы металлов в составе поверхностных центров кислотных катализатора $\text{Pt(Pd)/SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ следует рассматривать как участников реакции изомеризации гексана, которые проявляют специфические свойства посредством участия в активации водорода для гидридного переноса или при модифицировании кислотных центров поверхности катализатора. Металлические по состоянию поверхностные атомы являются активаторами и поставщиками водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений. Существование ансамбля из частиц металлов с различными функциями обеспечивает поддержание высокого уровня активности и стабильности работы катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

Глава 2 Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы изомеризации C₅-C₆-углеводородов на пористых носителях SiO₂ и Al₂O₃

2.1 Характеристика современного уровня катализаторов изомеризации на пористых носителях

2.1.1 Свойства диоксида циркония ZrO₂

Одним из способов получения ZrO₂ для приготовления катализаторов является осаждение гидроксида циркония и его последующее прокаливание. В качестве исходных реагентов используются соли ZrOCl₂, Zr(SO₄)₂ и ZrO(NO₃)₂. При прокаливании гидроксид циркония претерпевает фазовые превращения, приведенные на рисунке 2.1 [164].

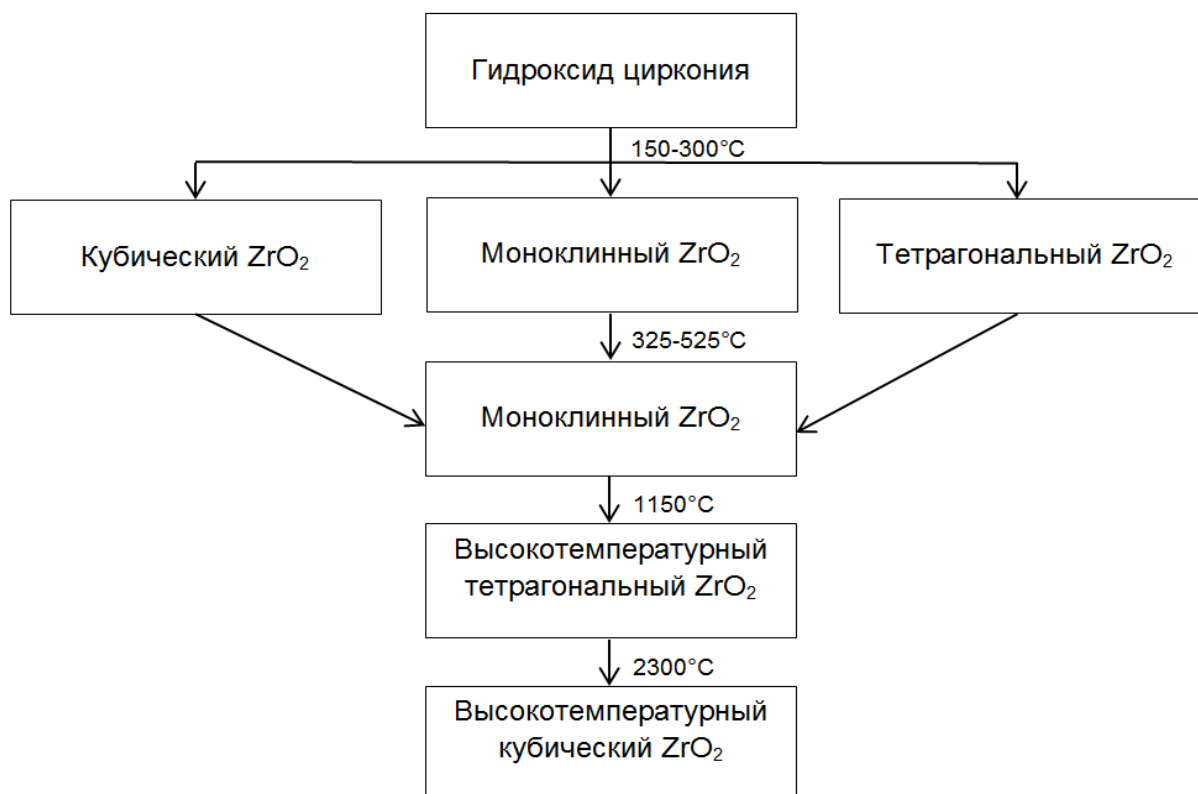


Рисунок 2.1 – Фазовые превращения ZrO₂ [164]

При прокаливании гидроксида циркония при температурах 150–300°C могут образовываться метастабильные низкотемпературные кубическая и тетрагональная модификация ZrO₂ и стабильная моноклинная фаза. В диапазоне температур 325–525°C метастабильные фазы диоксида циркония претерпевают фазовый переход в моноклинную модификацию. В диапазоне температур 525–1150°C стабильной является моноклинная фаза

диоксида циркония. Повышение температуры прокаливания выше 1150°C приводит к переходу моноклинной в тетрагональную модификацию ZrO_2 , выше 2300°C образуется высокотемпературная кубическая фаза диоксида циркония [164].

Структурными единицами кристаллических решеток всех трех модификаций ZrO_2 являются гранецентрированные элементарные ячейки. Все три модификации диоксида циркония можно рассматривать как слегка искаженные варианты одного и того же структурного типа [165, 166]. Параметры кристаллических решеток ZrO_2 различных модификаций по базе данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 (2006 г.) приведены в таблице 2.1, кристаллические решетки диоксида циркония различных модификаций изображены на рисунке 2.2.

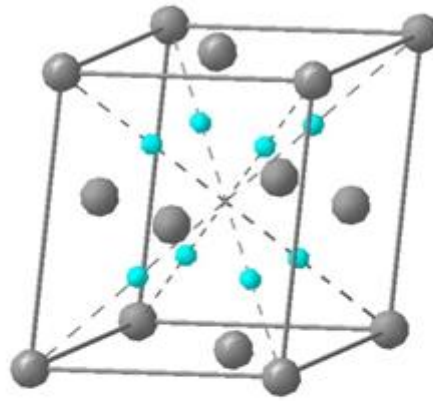
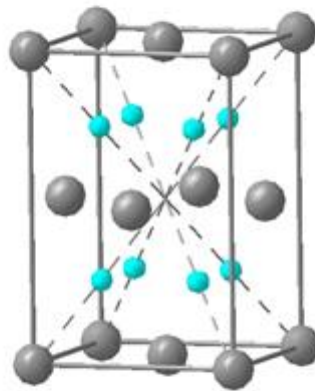
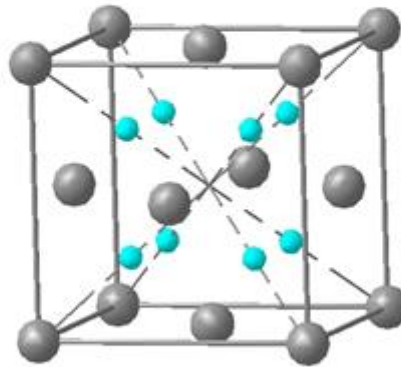
Таблица 2.1 – Параметры кристаллических решеток ZrO_2 различных модификаций

Модификация ZrO_2	Характеристика сингонии	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
Моноклинная	$a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	5,14870	5,20230	5,32310	99,16	140,76
Тетрагональная	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3,58150	-/-/-	5,16850	90,00	66,30
Кубическая	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4,94700	-/-/-	-/-/-	90,00	121,07

Атомы циркония располагаются по углам и в центре граней элементарной ячейки, атомы кислорода находятся на диагоналях куба между центром куба и углами (рисунок 2.2, в). Средние межатомные расстояния зависят от характера взаимодействия атомов кислорода и ближайших атомов циркония, при этом двойные связи между атомами циркония и кислорода могут переходить в одинарные [165].

Относительное содержание фаз диоксида циркония и их переход друг в друга также зависит от внесения в диоксид циркония других ионов и (или) условий термической обработки.

Например, тетрагональная или кубическая фаза диоксида циркония может быть стабилизирована ионами Y^{3+} , Sc^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и т. д. [166–171]. Оксоанионы такие как сульфат [167, 172], гетерополианионы [173] и вольфрамат [96, 174] при введении в диоксид циркония стабилизируют тетрагональную фазу ZrO_2 . Взаимодействуя с поверхностью, оксоанионы препятствуют росту кристаллитов, в результате чего не происходит переход тетрагонального диоксида циркония в моноклинную модификацию. Эти поверхностные оксоанионы могут образовывать кислотные центры и увеличивать силу центров Бренстеда, ответственных за каталитическую активность в реакциях изомеризации n-алканов [33, 96, 173, 175, 176].

*a**b**c*

● – Zr; ● – O

Рисунок 2.2 – Кристаллическая решетка диоксида циркония: *a* – моноклинного;
b – тетрагонального; *c* – кубического

В работах [177, 178] показано, что в системах WO_3/ZrO_2 образуются твердые растворы вольфрама в решетке диоксида циркония. В связи с этим, помимо поверхностного взаимодействия вольфрамат-ионов с диоксидом циркония, еще одним фактором стабилизации

тетрагональной фазы ZrO_2 в вольфраматсодержащем диоксиде циркония является формирование твердых растворов.

Впервые об активности каталитических систем на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония в реакциях изомеризации *n*-алканов (бутана и пентана) сообщили М. Нино и К. Арата [39] еще в 1987 году. Позже было установлено, что катализаторы на основе WO_3/ZrO_2 эффективны и в реакции изомеризации гептана, в связи с чем исследования в данном направлении также вызвали большой интерес [40, 134, 167, 179–184].

2.1.2 Методы приготовления сульфатированного диоксида циркония

Известно, что каталитические свойства систем на основе оксидов металлов находятся в сильной зависимости от условий приготовления. Диоксид циркония существует в нескольких кристаллических модификациях [88, 185].

Каталитически активной в реакциях изомеризации является тетрагональная форма оксида [28, 33, 96]. Высокотемпературная тетрагональная модификация решетки ZrO_2 термодинамически устойчива при температурах выше 1127 °С [186]. Введение сульфат-ионов позволяет стабилизировать неустойчивую низкотемпературную тетрагональную форму. Данные об изменениях кристаллической структуры ZrO_2 и SO_4/ZrO_2 в процессе прокаливания, полученные с помощью рентгенофазового анализа, приведены в работах [34, 51, 60, 82, 107, 187]. Немодифицированный сульфатом ZrO_2 остается аморфным при температурах ниже 400 °С. При более высоких температурах начинают формироваться моноклинная и метастабильная низкотемпературная тетрагональная фазы, однако при температурах выше 650 °С остается только моноклинная модификация решетки.

В системах SO_4/ZrO_2 при температурах до 500 °С преобладающей является аморфная фаза – тетрагональная образуется в незначительных количествах. При повышении температуры прокаливания до 550–700 °С наблюдается только тетрагональная фаза, которая при дальнейшем повышении температуры трансформируется в моноклинную [188].

Для приготовления каталитически активных систем на основе SO_4/ZrO_2 необходимо получить тетрагональную модификацию диоксида с закрепленными на поверхности сульфатными группами.

Известны четыре метода приготовления сульфатированного диоксида циркония [33, 51]:

– двухступенчатый синтез, включающий в себя стадию осаждения гидроксида циркония из растворов его солей ($ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$ и др.) и стадию сульфатирования полученного гидроксида с последующим прокаливанием;

- термическое разложение сульфата циркония;
- золь-гель синтез;
- темплатный синтез.

При использовании довольно простого метода термического разложения $Zr(SO_4)_2$ невозможно регулировать текстурные характеристики и содержание сульфат-ионов [34, 189, 190]. Фазовый состав таких образцов – смесь кристаллического оксида и сульфатной формы [34].

Способ приготовления сульфатированного диоксида циркония с помощью темплатов также не обеспечивает получение тетрагональной модификации решетки [191–193].

Применение метода золь-гель синтеза позволяет получать сильноокислотные мезопористые образцы, активные в реакции изомеризации алканов [59, 60, 67, 194–197]. Свойства катализаторов на основе диоксида циркония, полученных методом золь-гель синтеза зависят от ряда параметров: соединения-предшественника, температуры, pH, концентрации раствора, времени созревания золя, типа растворителей, а также используемых промоторов [194]. Сложность технологических процедур и низкая механическая прочность получаемого продукта ограничивают применение этого метода.

Наиболее распространенным является двухстадийный метод синтеза, который может называться «классическим» или «традиционным», схематическое изображение которого представлено на рисунке 2.3. Такой способ приготовления был использован в патенте Bailey и Holm [29] и в первых работах по сульфатированному диоксиду циркония Arata [30, 198].

Первая стадия – осаждение гидроксида циркония из растворов его солей ($ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$ и др.) раствором аммиака при определенных значениях pH. Вторая – стадия сульфатирование полученного гидроксида с последующим прокаливанием. Многие факторы могут оказывать влияние на конечный сульфатированный диоксид циркония: pH раствора при осаждении [199], тип сульфатирующего агента и концентрация ионов SO_4^{2-} на поверхности катализатора [187, 199–202], условия прокаливания [51, 68, 203–206].

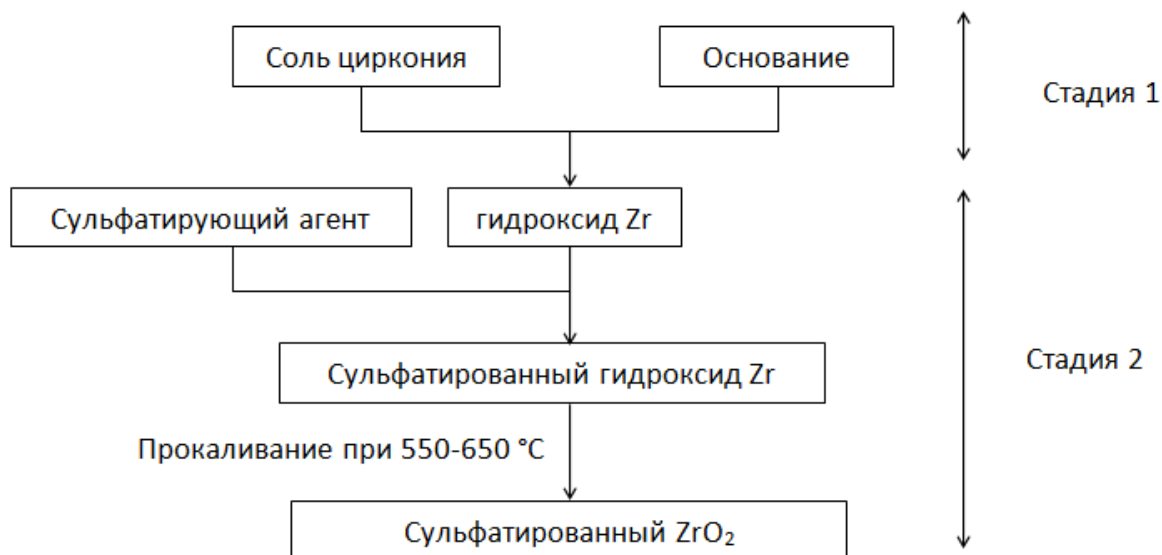


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение двухступенчатого метода синтеза сульфатированного диоксида циркония

Общепринято считать, что активный сульфатированный диоксид циркония может быть получен только из аморфного гидроксида циркония, полученного в результате гидролиза солей циркония. Сульфатирование кристаллического диоксида циркония приводит к формированию неактивных систем [34]. Тем не менее, в литературе имеются сообщения о получении активного SO_4/ZrO_2 путем сульфатирования кристаллических оксидов циркония [207].

Тип исходной соли мало влияет на кристаллическую модификацию образующегося ZrO_2 – при осаждении гидроксида в щелочных условиях и последующем нанесении SO_4 -групп после прокаливания в оптимальных условиях всегда образуется тетрагональная модификация [208]. Однако, в монографии [166] показано, что гидроксид циркония, полученный из ZrOCl_2 , имеет самую низкую температуру фазового перехода. Кроме того, оксид циркония, полученный осаждением гидроксида циркония из растворов оксихлорида, содержит больше поверхностных ОН-групп, обладает большим насыпным весом и большей сорбционной емкостью по сравнению с оксидом циркония, полученным из азотнокислых растворов. В качестве соединений предшественника циркония при разработке промышленных версий катализатора чаще всего используется оксихлорид циркония ZrOCl_2 .

Обобщая литературные данные, можно определить наиболее благоприятные условия для получения сильнокислотного каталитически активного сульфатированного диоксида циркония:

- pH раствора при осаждении 9–10;
- сульфатирующий агент H_2SO_4 ;
- температура прокаливания 600–650 °C.

Для стабилизации тетрагональной фазы и увеличения активности диоксида циркония широкое применение нашли методы модифицирования катализаторов добавками анионов и катионов.

Анионное модифицирование введением сульфат-ионов обеспечивает стабилизацию $t\text{-ZrO}_2$ за счет задержки роста кристаллитов диоксида циркония и в силу термодинамических ограничений увеличивает температуру фазового перехода в моноклинную фазу [33, 101, 209, 210–214]. Замещение SO_4^{2-} -анионами поверхностных OH-групп приводит к увеличению расстояния Zr-Zr от 3,3–3,7 до 3,5–4,3 Å, в этих условиях кристаллизация оксида циркония замедляется, и, соответственно, увеличивается температура фазового перехода $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$. Кроме этого, SO_4^{2-} -группы, расположенные в непосредственной близости к дефектам кристаллической решетки, создают центры, обладающие повышенной кислотностью [33, 213].

При исследовании влияния природы сульфатирующего агента на каталитическую активность было показано, что источником может служить любое соединение серы, которое после соответствующей окислительной обработки дает сульфат-ионы, поскольку соединения серы в других степенях окисления ведут к получению неактивных катализаторов [215]. Наиболее часто в качестве предшественника сульфат-ионов используют серную кислоту или сульфат аммония, но есть примеры использования и других соединений: персульфата аммония, газовых смесей $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ [28].

В работе [167] показано, что количество $t\text{-ZrO}_2$ после прокаливания при 600°C находится в экстремальной зависимости от концентрации сульфатных групп, с максимумом при их содержании 5–7 мас.%, что соответствует приблизительно монослойному покрытию поверхности ZrO_2 сульфатными группами, при этом обеспечивается соотношение льюисовских и бренстедовских кислотных центров, приблизительно равное единице [82]. Авторы показывают, что при этом достигается максимальная каталитическая активность в целевых реакциях. Текстуальные характеристики образцов $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов также сильно зависят от количества вводимых SO_4^{2-} -групп. Образцы, содержащие менее 13,8 мас.% SO_4^{2-} -групп, имеют бимодальное распределение пор по размерам, положение максимума для крупных пор варьируется в пределах от 4 до 8 нм, а размер малых пор – в интервале 3–4 нм. При содержании SO_4^{2-} -групп 5–7 мас.% достигается максимальная удельная поверхность (110–117 м²/г).

По мнению авторов [212, 214] в сульфатированных системах, содержащих 5–7 % SO_4^{2-} , до 500°C , в основном, присутствует аморфная фаза ZrO_2 с примесью $t\text{-ZrO}_2$. При прокаливании в интервале температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$ фиксируется только тетрагональная фаза, и лишь при более высоких температурах (более 800°C) появляется примесь моноклинной фазы. Однако, как показывают многочисленные исследования, температура фазового перехода в этой системе очень чувствительна к условиям приготовления и модифицирования.

В настоящее время активно развивается направление исследования свойств вольфраматсодержащего диоксида циркония WO_3/ZrO_2 [167], так как катализаторы на его основе проявляют высокую активность в реакции изомеризации *n*-алканов и обладают высокой стабильностью [216]. Катализаторы на основе WO_3/ZrO_2 работают при более высоких температурах, чем $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, и в продуктах реакции наблюдается пониженный выход наиболее ценных разветвленных изомеров гексана (2,2- и 2,3-диметилбутанов) [217–219]. Зато, они более селективны в изомеризации более тяжелых алканов и применяются для разработки катализаторов изомеризации гептана.

Катионное модифицирование применяют с целью стабилизации метастабильной *t*- ZrO_2 фазы. Используют добавками оксиды металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к иону циркония. Катионные промоторы задерживают рост кристаллитов, стабилизируя наноструктурированное состояние оксида циркония. По мнению большинства авторов малые кристаллиты *t*- ZrO_2 (25–30 нм) термодинамически более предпочтительны, чем *m*-формы из-за низкой поверхностной энергии. Однако, по мнению авторов [33] увеличение термической устойчивости *t*- ZrO_2 фазы связано с образованием твердых растворов катионов промоторов в решетке диоксида циркония.

Высокая каталитическая активность $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов, модифицированных 1,5 мас.% Fe и 0,5 мас.% Mn, была обнаружена в работе Hsu [220]. Активность катализатора при комнатной температуре была в 10^2 – 10^3 раз больше, чем у непромотированного образца.

Дальнейшие исследования эффекта модифицирования различными катионами были проведены в многочисленных работах за рубежом и в России [34, 212, 221, 222]. Авторы изучали модифицирование следующими катионными добавками: Y^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} . Была обнаружена сложная закономерность зависимости эффекта стабилизации от радиуса промотора. Так, катионы Sc^{3+} , хотя и имеют радиус, близкий к радиусу циркония, что должно благоприятствовать образованию твердого раствора, не оказывают большого влияния на фазовый состав. Наиболее благоприятными промоторами явились как малые катионы (Al^{3+}), так и катионы с большим, чем у циркония радиусом (Y^{3+}).

Наибольший интерес представляет система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [123, 223, 224]. Прокаливание смесей гидроксида алюминия (псевдобемита) с сульфатированным гидратом диоксида циркония приводит к получению катализаторов, обладающих необходимыми эксплуатационными свойствами. Этот прием используется в приготовлении катализаторов изомеризации легких бензиновых фракций, успешно внедренных в промышленность [225].

Большой интерес вызывают и другие сульфатированные биоксидные системы, в качестве второго компонента которых применяют La_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 . Добавки оксида лантана приводят к повышению селективности катализатора в реакции изомеризации гексана [226] за счет

перераспределения ЛКЦ и БКЦ.

При исследовании добавок олова в гидроксид циркония при приготовлении $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов [227] было показано, что SnO_2 почти не оказывает влияние на формирование тетрагональной фазы диоксида циркония, но при этом приводит к увеличению содержания кислотных центров средней силы. Авторы предполагают, что наличие Sn уменьшает электронно-акцепторные свойства диоксида циркония и, следовательно, его кислотные свойства. В работе авторов [228] было показано, что добавки SnO_2 в $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализатор с одной стороны уменьшают кристаллизуемость диоксида циркония, а с другой стороны приводят к увеличению содержания ЛКЦ по сравнению с непромотированным $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Катализатор на основе сульфатированного диоксида олова показал хорошие результаты в реакции олигомеризации алкенов [229].

Совершенно отдельную группу катализаторов представляют биоксидные $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ системы, полученные темплат-синтезом с использованием различных блок-сополимеров. Катализаторы, приготовленные данным способом, отличаются упорядоченной мезопористой структурой с развитой удельной поверхностью 290–340 м²/г [230]. Каталитические испытания $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ систем в реакции гидроизомеризации бутана и пентана показывают активности, сопоставимые с массивным $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализатором.

Введение платины в катализаторы на основе $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. Известно, что катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония быстро дезактивируются в реакционных условиях. Для предотвращения дезактивации подобных катализаторов в них вводят модифицирующие добавки благородных металлов – платины [78, 91, 137, 231], палладия [231, 232],

Введение платины увеличивает активность катализатора $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и значительно повышает его стабильность в реакции изомеризации парафинов $\text{C}_5\text{--C}_6$, однако, существенно снижает каталитическую активность катализаторов в реакции изомеризации C_4 [33]. Эффект модифицирования объясняется образованием новых протонных центров в результате взаимодействия водорода с платиной. По мнению авторов [233, 234] платина, равномерно распределенная на суперкислотном носителе, в основном в виде заряженных (ионных) форм, способных к активированной адсорбции водорода, обеспечивает увеличение стабильности катализатора за счет образования гидридной формы водорода на поверхности катализатора.

Однако, в платинированных катализаторах возможно протекание окислительно-восстановительных реакций, приводящих к сульфидированию платины и понижению силы кислотных центров. Этого негативного эффекта можно избежать, используя композитные (смесевые) катализаторы, в частности, механические смеси $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 + \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые проявляют более высокую активность и стабильность по сравнению с $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [33, 233]. В

промышленных версиях катализаторов изомеризации легких бензиновых фракций в их состав вводится платина в количестве 0,25–0,4 мас.% [225].

2.1.3 Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы

Прогресс современных химических процессов все больше основывается на увеличении удельной активности и селективности катализаторов. Одним из вариантов увеличения эффективного использования активного компонента катализатора является внесение его в пористую матрицу носителя. Но увеличение активности катализатора и в этом случае имеет свои ограничения. Дальнейшее развитие в области приготовления катализаторов привело исследователей к изучению многокомпонентных каталитических систем, которые все чаще используются в промышленных масштабах.

При приготовлении многокомпонентных систем существуют следующие способы нанесения: совместное и раздельное нанесение компонентов. Эти способы также подразделяются в зависимости от взаимодействия компонентов при совместном нанесении и в зависимости от последовательности нанесения активного компонента и модификатора в случае раздельного нанесения. При этом, нанесенные $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторы в зависимости от условий могут попадать под разные категории такой классификации. Так, при пропитке носителя раствором сульфата циркония и последующем прокаливании – это одностадийное совместное нанесение. В случае же использования растворов других солей часто требуется не только дополнительная стадия внесения сульфат-ионов, но и отдельная стадия осаждения. Кроме того, важным компонентом SO_4/ZrO_2 катализаторов является Pt, без присутствия которой сложно оценить в полной мере каталитическую эффективность сульфатциркониевых систем. Поэтому нанесенные $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторы представляют собой сложную четырехкомпонентную систему, включающую в себя: оксид циркония, сульфат-ионы, платину и носитель.

Необходимость исследования приготовления нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов также связана с технологическими трудностями, которые возникают при производстве массивных $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов. Во-первых, это наличие сложной стадии осаждения гидроксида циркония с последующей длительной стадией отмывки гидроксида от ионов Na. Во-вторых, сложно контролируемая стадия пластификации гидроксида и, как следствие, сложная и трудоемкая стадия формования полученной пластифицированной массы в экструдаты. Данная стадия нередко сопровождается браком катализатора и поломкой оборудования. При

приготовлении нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов данные стадии исключаются из технологической цепочки.

При исследовании нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ систем в качестве носителей чаще всего использовали оксид кремния и оксид алюминия [77, 235–237], благодаря их высокоразвитой удельной поверхности, возможности широко варьировать текстурные характеристики, высокой термической стабильности и наличию большого опыта их промышленного производства. В последние десять лет активно исследуются $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторы, нанесенные на мезопористые структурированные носители MCM-41 и SBA-15 [238–250]. Но также встречаются исследования сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на другие типы носителей, например, цеолиты [251], оксид титана [252–254].

Методики приготовления нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ систем включают в некоторой степени описанные выше методы приготовления массивных катализаторов, но только как одну из стадий приготовления:

- пропитка носителя раствором соли циркония;
- гидролиз алкоколятов циркония в порах носителя;
- осаждение гидроксида циркония в порах носителя.

Пропитка носителя раствором соли циркония

Самым простым способом внесения $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в пористую матрицу носителя является пропитка его растворами различных солей циркония с последующим термическим разложением и обработкой предшественниками SO_4^{2-} -анионов [237, 255, 256]. При данном способе в качестве носителей были использованы либо оксид кремния, либо оксид алюминия, а в качестве предшественников чаще использовали оксихлорид и оксинитрат циркония, реже – сульфат циркония.

Нанесенный ZrO_2 , приготовленный таким способом, имеет низкую дисперсность (10–12%) [255]. ZrO_2 диспергирован в виде кластеров, размер которых увеличивается с ростом содержания диоксида циркония.

В случае использования сульфата циркония дополнительный источник сульфат-ионов не требуется, и сразу после пропитки раствором носитель подвергается термоактивации. Однако в отличие от способа получения массивного катализатора методом термолиза сульфата циркония, в случае нанесенного $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализатора, формируется высокодисперсный ZrO_2 тетрагональной модификации, проявляющий активность в реакции изомеризации бутана [77, 255]. Как показывают авторы [255], нанесение ускоряет разложение сульфата циркония: полное 100%-ное разложение происходит при 750°C (для массивного $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ – при 800°C). В нанесенных образцах, прокаленных при 500°C, при

низком содержании нанесенного соединения сульфат циркония присутствует в некристаллическом, высокодисперсном состоянии. В случае использования других солей циркония после высокотемпературной обработки формируется смесь фаз диоксида циркония, при этом при использовании в качестве носителя оксида алюминия в катализаторах преобладает тетрагональная фаза.

Также при приготовлении нанесенного катализатора путем пропитки носителя, фильтрования и сушки имеет место выщелачивание большого количества ZrO_2 [257, 258]. Количество выщелачиваемого ZrO_2 уменьшается в случае наличия промежуточной стадии гидратации (гидротермальной стабилизации) путем погружения в воду и выпаривания при $110^\circ C$.

Таким образом, при данном способе нанесения в случае использования в качестве предшественника активного компонента сульфата циркония в пористой матрице носителя стабилизируется тетрагональная фаза ZrO_2 . Взаимодействие между ZrO_2 и носителем ограничивает агломерацию частиц ZrO_2 и тем самым предотвращает трансформацию тетрагональной фазы в моноклинную. То есть данный способ при своей простоте представляется перспективным для приготовления катализаторов, активных в реакции изомеризации C_5 - C_6 алканов.

Осаждение гидроксида циркония в порах носителя

Для получения катализаторов методом осаждения гидроксида циркония в порах оксид кремния пропитывали раствором оксихлорида циркония, затем обрабатывали водным раствором аммиака. После декантации и сушки полученный носитель сульфатировали, сушили и прокачивали при температурах 600 – $700^\circ C$ [236]. ИК-спектры адсорбции пиридина полученных катализаторов показали, что после предобработки при $450^\circ C$ на SZ/SiO_2 преобладают льюисовские кислотные центры; с повышением температуры прокачивания количество кислотных центров уменьшается, что связано с уменьшением содержания сульфат-ионов. Катализаторы были испытаны в реакции алкилирования изобутана и показали хорошую активность, селективность и стабильность.

Гидролиз алкоголятов циркония в порах носителя

Гидролиз алкоголятов циркония наиболее часто используется различными группами исследователей для приготовления нанесенных циркониевых катализаторов. Этот способ заключается во взаимодействии лигандов (этилат, н-пропилат, тетра-трет-бутилат) алкоголята циркония с поверхностными гидроксильными группами носителя [258–261].

При данном способе приготовления наблюдается высокая дисперсность ZrO_2 , которая

чувствительна к таким параметрам приготовления как: природа носителя, природа растворителя, введение добавки (ацетилацетон) к раствору предшественника, содержание ZrO_2 . В качестве исходного алкоголята наиболее предпочтителен *n*-пропилат циркония [258, 260].

Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что при таком методе приготовления образующийся ZrO_2 имеет кубическую кристаллическую структуру во всех прокаленных образцах. Только в случае ZrO_2/Al_2O_3 (растворитель – изопропанол, добавка ацетилацетона) наблюдался аморфный ZrO_2 .

На основании данных РФЭС [261] был сделан вывод о наличии взаимодействия ZrO_2 с носителем. Более сильное взаимодействие наблюдается в случае использования $\gamma-Al_2O_3$, и, как результат, лучшая дисперсность ZrO_2 на поверхности Al_2O_3 , по сравнению с образцами ZrO_2/SiO_2 .

Вопросы влияния типа носителя на морфологию и дисперсность оксида циркония, влияния содержания нанесенного ZrO_2 , исследование взаимодействия ZrO_2 с носителем при рассмотрении метода нанесения из алкогольатов циркония нашли отражение в работе [262]. Содержание ZrO_2 на носителе ограничено способностью реакционных групп на поверхности носителя к гидролизу алкогольата. Поскольку монослой содержит 8 атомов Zr/nm^2 (13,29 ммоль Zr/m^2), необходимы две пропитки носителя алкогольатом циркония (в количестве, равном содержанию монослоя) для достижения этого значения.

Образующийся при пропитке нанесенный слой ZrO_2 имеет только алкогольатные группы, которые являются нереакционноспособными и не могут взаимодействовать с другими молекулами алкогольата. Однако обработка катализатора паром позволяет удалить алкогольатные группы и увеличить число ОН-групп за счет образования связей $Zr-OH$. Таким образом, возможно взаимодействие новой порции алкогольата циркония с гидроксильными группами связи $Zr-OH$ и, тем самым, возможно создание более прочного многослойного покрытия (по типу молекулярного наслаивания).

В нанесенных катализаторах имеет место сильное взаимодействие между атомами Zr и носителя (Al или Si) благодаря образованию связей $Zr-O-Al(Si)$. Меньшее количество нанесенного диоксида циркония и более сильное взаимодействие наблюдается в случае использования Al_2O_3 , и, как результат, лучшая дисперсность ZrO_2 на поверхности Al_2O_3 , по сравнению с образцами ZrO_2/SiO_2 . Сила связи $Zr-O-Al$ уменьшается с увеличением содержания ZrO_2 . Разная сила взаимодействия между диспергированным ZrO_2 и носителями может объясняться различной поверхностной катионной плотностью взаимодействующих оксидов: $ZrO_2=8 Zr/nm^2$, $Al_2O_3=10 Al/nm^2$, $SiO_2=5 Si/nm^2$.

В работе [253] было показано, что для диоксида циркония, нанесенного на различные

носители (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), также наблюдается различная картина диспергирования ZrO_2 на поверхности носителя. Образцы готовили пропиткой носителя гексановым раствором пропилата циркония в атмосфере азота, с последующим окислением при 500°C . При исследовании методами РФЭС и EXAFS не были обнаружены пики, соответствующие связи Zr-Zr, что может косвенно указывать, что диспергированный ZrO_2 неупорядочен или аморфен на всех исследованных носителях. Используя средний диаметр частиц носителя, оценена дисперсность ZrO_2 , как отношение атомов Zr на поверхности носителя к общему количеству атомов циркония. Было показано, что на SiO_2 формируются небольшие аморфные частицы ZrO_2 вне зависимости от нанесенного количества, тогда как на Al_2O_3 и TiO_2 частицы ZrO_2 становятся крупнее при увеличении количества нанесенного ZrO_2 .

Исследование нанесенных катализаторов, полученных контролируемым гидролизом алкоколятов циркония [257, 258], рентгенографическим методом показало, что нанесенный ZrO_2 кристаллизуется в кубической фазе с различным сдвигом температуры кристаллизации по сравнению с массивным ZrO_2 (375°C): $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($550\text{--}650^\circ\text{C}$), $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ($400\text{--}500^\circ\text{C}$). Более высокотемпературный сдвиг в случае Al_2O_3 связан с более сильным взаимодействием между ZrO_2 и Al_2O_3 . Таким образом, сдвиг в пиках кристаллизации свидетельствует о том, что процесс образования частиц ZrO_2 в нанесенных катализаторах имеет место в различных температурных интервалах в зависимости от типа исходного носителя.

Для получения активного катализатора нанесенные циркониевые образцы сульфатируют, либо осуществляют взаимодействие носителя с сульфатным производным алкоколята циркония, которые получают предварительным взаимодействием алкоколятов циркония с серной кислотой. Сульфатированию могут подвергаться как высушенные нанесенные циркониевые образцы, так и предварительно прокаленные. В случае прокаленных образцов перед сульфатированием необходима стадия предварительного восстановительного прокаливания в водороде. Это позволяет получить активные катализаторы с кубической модификацией ZrO_2 . Интересно отметить, что в случае нанесенных сульфатциркониевых катализаторов в литературе встречаются упоминания активных катализаторов как с тетрагональной, так и кубической модификацией. Высокотемпературную кубическую модификацию диоксида циркония сложно не только получить в катализаторе, но и идентифицировать методом рентгенофазового анализа вследствие близких параметров ячейки тетрагональной и кубической фаз, но, так как обе они проявляют активность в кислотно-катализируемых реакциях, то по активности в реакции они оцениваются как равно благоприятные в отличие от моноклинной фазы.

Образцы, предварительно восстановленные в H_2 перед стадией сульфатирования, имеют более высокую активность по сравнению с невосстановленными [258]. Возможно, в таких

образцах, благодаря стадии восстановления, происходит стабилизация активных центров и уменьшается потеря сульфат-ионов во время финального прокаливания после стадии сульфатирования.

На нанесенном $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, главным образом, присутствуют центры со средней кислотной силой, что может объяснить более низкую каталитическую активность образцов в изомеризации бутана и их высокую селективность по изобутану по сравнению с массивным $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализатором.

Только в рамках исследования катализаторов, приготовленных гидролизом алкоголятов циркония, было изучено влияние Pt на каталитическую активность нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ систем в работе Дж. Пареры [257]. В статье было показано, что в случае приготовления катализаторов Pt/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, поверхность носителя (Al_2O_3 и SiO_2) более предпочтительна для адсорбции предшественника Pt (гексахлорплатиновой кислоты), хотя не исключено закрепление некоторого количества Pt и на $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ в результате взаимодействия с имеющимися на поверхности координационно-ненасыщенными атомами Zr^{3+} . На данный момент нет точного мнения относительно того, в каком виде $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ система и Pt сосуществуют на носителе в катализаторах Pt/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ носитель: в виде ассоциатов или же в виде отдельных частиц. Поскольку Al_2O_3 адсорбирует большее количество SO_4^{2-} -групп, избыток сульфата, закрепленного на поверхности носителя, может приводить к отравлению частиц Pt, давая менее активные катализаторы (по сравнению с SiO_2).

Метод приготовления нанесенных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторов методом гидролиза алкоголятов циркония – наиболее подробно изучен. Показано, что катализаторы, приготовленные данным способом проявляют активность в реакциях изомеризации бутана и алкилирования изобутана бутенами. Но данный способ сложен для применения в промышленных масштабах, в том числе и из-за высокой стоимости реагентов и их малой доступности.

В патентах чаще всего приводится метод синтеза катализатора через гидролиз солей циркония, нанесенные на разные носители. Можно привести пример патента на катализаторы алкилирования [263] и димеризации олефинов [264], в которых описывается получение катализатора пропиткой носителя (оксида кремния или оксида алюминия) раствором соли циркония (сульфата циркония, цирконил нитрата) с добавлением гидроксида аммония (или мочевины) и выдержкой при pH 2,5 до 6,5 с последующей фильтрацией и сушкой. Полученный материал сульфатируют раствором 1 н серной кислоты, затем сушат и прокаливают при 600–650°C. На прокаленные образцы наносятся металлы Pt (Ni).

2.2 Получение сульфатциркониевых катализаторов термоллизом сульфата циркония в порах SiO_2

При исследовании нанесенных SZ катализаторов, полученных терморазложением сульфата циркония в порах оксида кремния, было изучено влияние на формирование активного компонента и каталитическую активность в реакции изомеризации гексана следующих параметров приготовления:

- пористой структуры носителя;
- температуры прокаливания;
- способа пропитки (по влагоемкости и с вакуумированием);
- числа пропиток раствором соли.

2.2.1 Катализаторы $\text{Pt}/\text{SO}_4\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ на носителях с разной пористой структурой

Важную роль в формировании активных центров SO_4/ZrO_2 катализаторов играет фазовый состав диоксида циркония. Идея использовать силикагели с различной пористой структурой заключалась в том, чтобы проверить, как будет влиять пористая структура носителя на формирование частиц SO_4/ZrO_2 определенного размера. Возможность ограничения размера образующихся в порах частиц сульфата циркония размером поры носителя может способствовать формированию преимущественно тетрагональной фазы диоксида циркония конкретного размера. Это может дать возможность выявить влияние размерного фактора фазы диоксида циркония на активность в реакции изомеризации n-алканов.

Согласно работе [252] водный раствор сульфата циркония представляет собой сложную неоднородную систему. В растворе присутствуют комплексы циркония, содержащие ассоциаты в виде плоских квадратов. Схема строения комплекса циркония, построенная по результатам моделирования методом молекулярной механики, взятая из работы [265], приведена на рисунке 2.4. Ионы циркония располагаются в вершинах квадратов, плоские квадраты связываются через одинарные и двойные лигандные мостики в плоские протяженные частицы толщиной около 1 нм и различной протяженности.

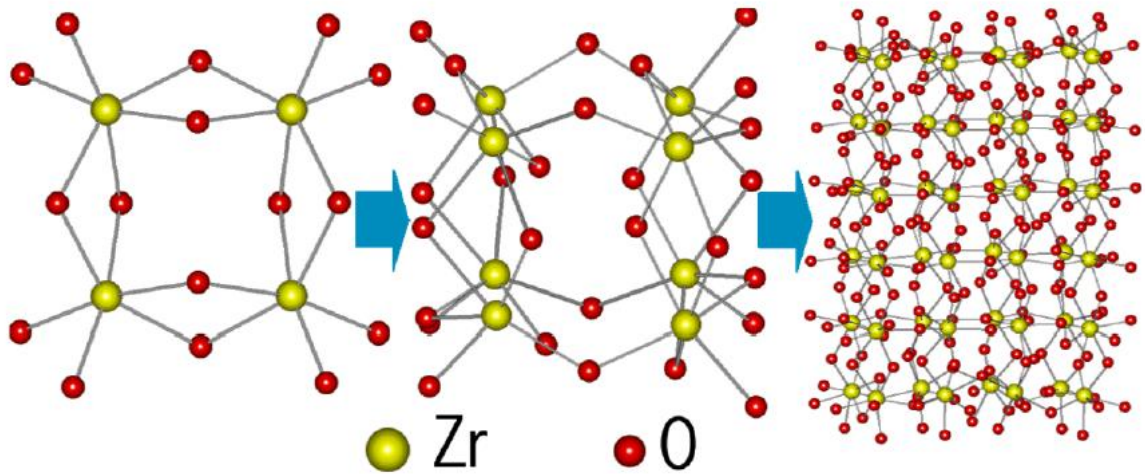


Рисунок 2.4 – Строение комплекса циркония по результатам моделирования методом молекулярной механики [252]

Можно ожидать, что в силу размерного фактора проникновение и распределение активного компонента в матрице оксида кремния с разным размером пор будет не одинаковым.

Для исследования были выбраны оксиды кремния промышленного производства – крупнопористый (КСК-1), среднепористый (КСС-3) и мелкопористый (КСМ-5) силикагели, текстурные характеристики которых после прокаливания при 750°C представлены в таблице 2.2.

На рисунке 2.5 приведены кривые распределения пор по размерам (КРПР) для выбранных носителей. По профилям кривых распределения пор можно видеть, что силикагели марок КСМ-5 и КСС-3 характеризуются узким распределением пор.

Таблица 2.2 – Текстурные характеристики носителей SiO₂ с разной пористой структурой

Индекс	Марка SiO ₂	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	R _{эф} , нм
Si-K1	КСК-1	308	0,94	6,1
Si-K2	КСК-2	348	0,96	5,5
Si-C	КСС-3	518	0,84	3,5
Si-M	КСМ-5	537	0,48	1,8

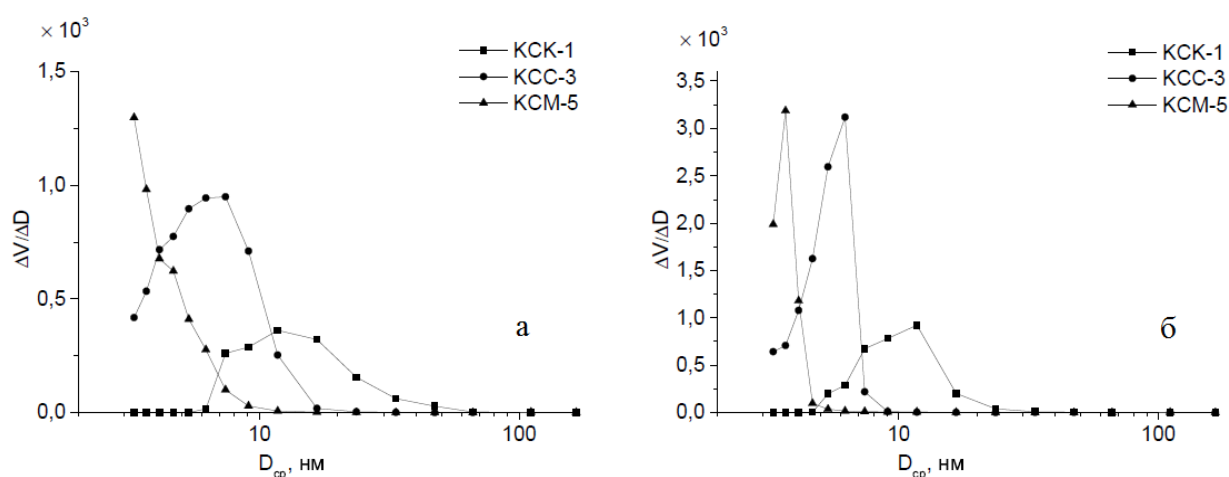


Рисунок 2.5 – Распределение пор по размерам в силикагелях: крупнопористом (КСК-1), среднепористом (КСС-3), мелкопористом (КСМ-5). Адсорбционная (а) и десорбционная (б) ветви

Химический состав и текстурные характеристики SZ/SiO_2 катализаторов, приготовленных на основе перечисленных выше силикагелей методом пропитки по влагоемкости и последующего прокалывания при $750^\circ C$, приведены в таблице 2.3. Содержание диоксида циркония во всех катализаторах составляет 30-35 мас.%, а количество закрепленного сульфат-иона – 4-10 мас.%.

Таблица 2.3 – Химический состав и текстурные свойства катализаторов. Влияние пористой структуры носителя

Индекс	Марка SiO_2	$S_{БЭТ}$, m^2/g	$V_{пор}$, cm^3/g	Содержание, мас.%			SO_4^{2-}/ZrO_2
				ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ/Si-M	КСМ-5	223	0,31	33,3	9,8	0,35	0,3
Pt/SZ/Si-C	КСС-3	241	0,41	29,5	9,1	0,25	0,3
Pt/SZ/Si-K1	КСК-1	176	0,39	35,8	4,1	0,35	0,11

Как видно из сравнения текстурных характеристик исходных носителей и полученных катализаторов, значения удельной поверхности и объема пор нанесенных катализаторов оказываются ниже за счет заполнения пористого пространства нанесенной фазой. При сравнении с показателями массивного катализатора, приготовленного через осаждение гидроксида циркония, удельная поверхность нанесенных катализаторов оказывается выше.

Кривые распределения пор по размерам катализаторов и носителей приведены на рисунке 2.6. Видно, что характер распределения пор катализаторов повторяет распределение пор носителя, но при этом количество и объем пор равномерно уменьшается.

Согласно дифрактограммам РФА исследуемых образцов, которые представлены на рисунке 2.7, можно отметить:

- в образцах, нанесенных на носители с различной пористой структурой, после прокаливания при температуре 750°C формируется смесь фаз диоксида циркония;
- в крупнопористом силикагеле нанесенный сульфат циркония разлагается преимущественно с образованием $t\text{-ZrO}_2$ – относительное содержание фазы 82 %, средний размер ОКР – 8,2 нм; – в среднепористом носителе также преобладает t -фаза, но содержание ее меньше – 60 %, а средний размер ОКР – 9,9 нм;
- в мелкопористом SiO_2 преобладает моноклинная фаза – 65 %, но размер ОКР $t\text{-ZrO}_2$ меньше, чем для крупно- и среднепористых силикагелей – 6,1 нм.

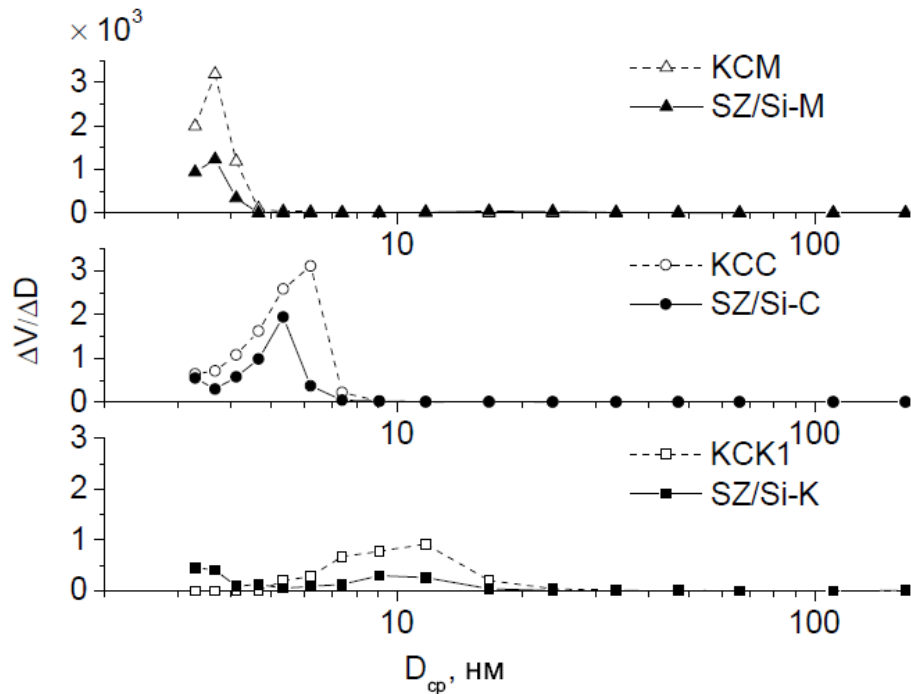


Рисунок 2.6 – Распределение пор по размерам в носителях и катализаторах: крупнопористом (KCK-1), среднепористом (KCC), мелкопористом (KCM). Десорбционные ветви

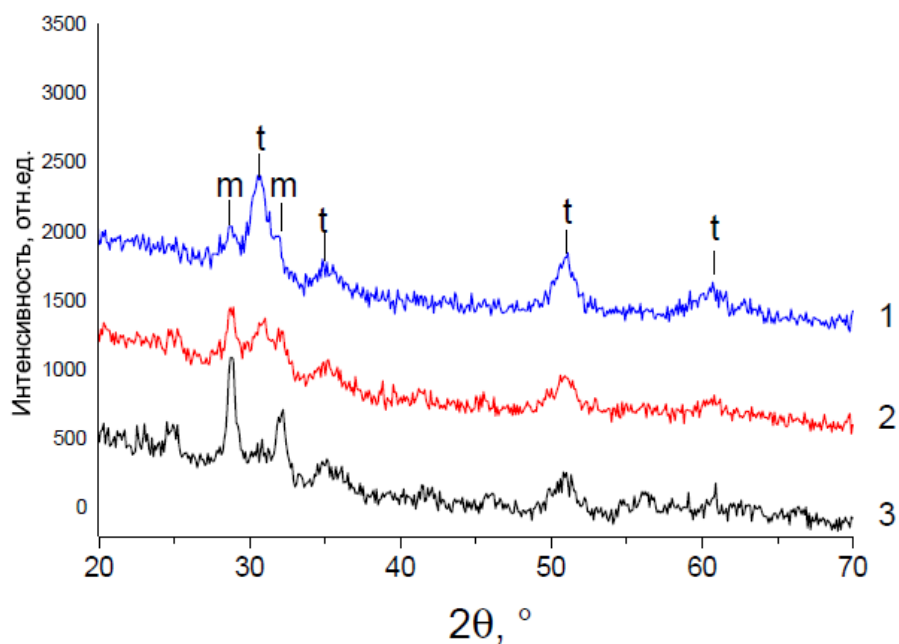


Рисунок 2.7 – Дифрактограммы катализаторов, нанесенных на SiO_2 с разной пористой структурой. 1 – Pt/SZ/Si-K1 на крупнопористом SiO_2 , 2 – Pt/SZ/Si-C на среднепористом SiO_2 , 3 – Pt/SZ/Si-M на мелкопористом SiO_2 . *t* – тетрагональная фаза ZrO_2 , *m* – моноклинная фаза ZrO_2

Изомеризация гексана

Показатели конверсии и селективности SZ/SiO_2 катализаторов с разной пористой структурой приведены в таблице 2.4, а выход суммы изомеров гексана – на рисунке 2.8. Снижение конверсии и выхода суммы изомеров при температурах 160-180°C, наблюдающееся для всех образцов, нанесенных на оксид кремния, может быть связано с начинающейся дезактивацией при температурах, при которых платина еще не проявляет гидрирующих свойств [158], в связи с чем на катализаторе накапливается кокс. При увеличении температуры до 200-220°C кокс полностью подвергается гидрированию, и изомеризующая способность катализатора постепенно восстанавливается. При дальнейшем повышении температуры до 250-270°C на катализаторах увеличивается конверсия гексана до 59,9-69,9 мас.%, несмотря на высокие температуры катализаторы сохраняют высокую селективность, при этом выход изомеров достигает 60-65 мас.% (рис. 2.8). Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению конверсии гексана, но при этом снижается выход изомеров вследствие усиления побочной реакции крекинга. Образцы Pt/SZ/Si-M и Pt/SZ/Si-C с близким содержанием сульфат-ионов и значениями удельной поверхности (223 и 241 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно) показывают близкие значения выхода суммы изомеров гексана. Более высокие показатели по конверсии и выходу суммы изомеров гексана на катализаторах, нанесенных на мелко- и среднепористый силикагель связано с более высоким фактическим содержанием сульфат-ионов в катализаторе

на уровне 9,1-9,8 мас.% и более высоким соотношением $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ по сравнению с катализатором, нанесенным на крупнопористый оксид кремния (табл. 2.3).

Таблица 2.4 – Конверсия и селективность катализаторов с разной пористой структурой носителя при различных температурах.

Т, °С	Конверсия, %			Селективность, %		
	Pt/SZ/Si-M	Pt/SZ/Si-C	Pt/SZ/Si-K1	Pt/SZ/Si-M	Pt/SZ/Si-C	Pt/SZ/Si-K1
140	19,8	18,9	14,6	99	99	99
160	16,7	15,3	11,8	99	99	99
180	4,4	3,9	3,4	97	97	96
200	23,0	22,9	17,9	93	93	93
220	30,0	29,3	23,3	98	98	97
270	69,9	67,4	59,9	88	88	88
310	84,7	84,0	72,1	61	59	58

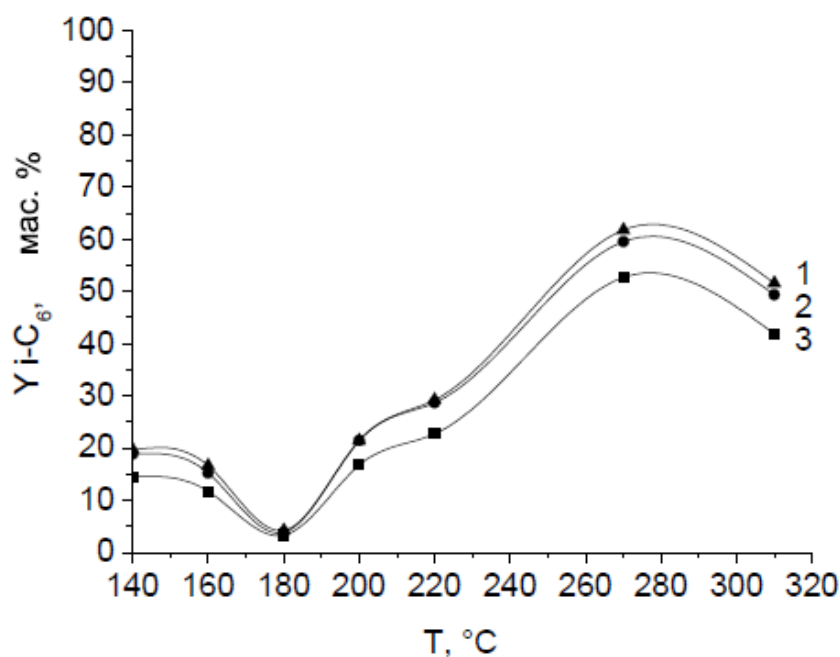


Рисунок 2.8 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO_2 с различной пористой структурой: 1 – Pt/SZ/Si-M, 2 – Pt/SZ/Si-C, 3 – Pt/SZ/Si-K. ($P = 1,5 \text{ МПа}$; $\text{ОСПС} = 0,5 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 3 \text{ (мол.)}$; $T(\text{H}_2) = 250^\circ\text{C}$)

Подводя итог, можно сказать, что на образцах SiO_2 с различными текстурными характеристиками количество закрепленной активной фазы ZrO_2 , размер кристаллитов t -фазы

ZrO_2 и каталитические показатели – величины примерно одного порядка. Видимо, это связано с природой носителя – оксида кремния, и особенностями взаимодействия с ним предшественника диоксида циркония – сульфата циркония. Основное влияние на показатели конверсии и выхода суммы изомеров на Pt/SZ катализаторах, нанесенных на оксид кремния, различающихся пористой структурой, оказывает химический состав катализаторов, главным образом, содержание сульфат-ионов и соотношение их к диоксиду циркония.

2.2.2 Влияние температуры прокаливания на фазовый состав и каталитические характеристики в реакции изомеризации гексана

Важным параметром, влияющим на формирование активных центров SZ-катализаторов, является температура прокаливания. В сульфатированном оксиде циркония при прокаливании до 600°C сохраняется аморфная фаза. При прокаливании в интервале температур $700\text{--}750^\circ\text{C}$ формируется тетрагональная фаза [266], при 750°C появляется примесь моноклинной фазы.

При приготовлении нанесенных SZ катализаторов, вследствие диспергирования предшественника диоксида циркония на поверхности носителей с развитой удельной поверхностью, стабилизируется высокодисперсное состояние ZrO_2 , в котором тетрагональная форма оказывается энергетически более выгодной по сравнению с моноклинной формой.

После прокаливания образцов при 600°C и 700°C по данным РФА (рис. 2.9) в нанесенных катализаторах присутствует по видимому рентгеноаморфная либо мелкокристаллическая фаза ZrO_2 . С увеличением температуры до 750°C формируются кристаллические фазы диоксида циркония – моноклинная и тетрагональная, с преобладанием *t*- ZrO_2 с размером кристаллитов 8,2 нм.

Влияние температуры прокаливания на химический состав и содержание сульфат-ионов показано в таблице 2.5. Видно, что по мере увеличения температуры прокаливания содержание сульфат-ионов уменьшается от 6,8 мас.% при 600°C до 4,1 мас.% при 750°C . При увеличении температуры до 800°C происходит дальнейшая потеря сульфат-ионов, что отрицательно сказывается на каталитической активности. Поэтому температуру прокаливания $SO_4/ZrO_2/SiO_2$ катализаторов в дальнейшем ограничили величиной 750°C .

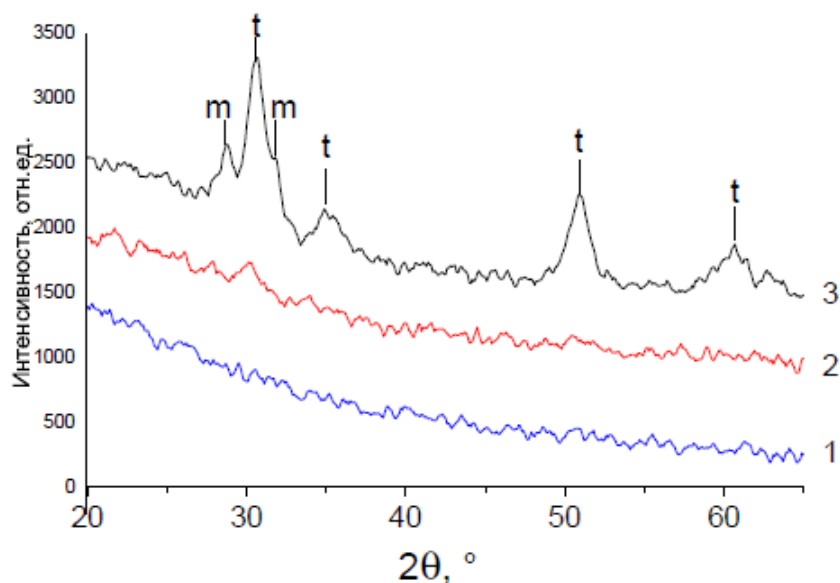


Рисунок 2.9 – Дифрактограммы катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO_2 , при различных температурах прокаливания: 1 – 600°C , 2 – 700°C , 3 – 750°C ; *t* – тетрагональная фаза ZrO_2 , *m* – моноклинная фаза ZrO_2

Таблица 2.5 – Влияние температуры прокаливания на химический состав катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO_2

Индекс	Марка SiO_2	$S_{\text{БЭГ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Содержание, мас.%			$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$
				ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ/Si-K1-600*	КСК-1	–	–	34,7	6,8	0,30	0,19
Pt/SZ/Si-K1-700		–	–	35,2	5,6	0,25	0,16
Pt/SZ/Si-K1-750		176	0,39	35,8	4,1	0,35	0,11

* – температура прокаливания

Изомеризация гексана на катализаторах Pt/SZ/SiO₂

Результаты каталитических испытаний в реакции изомеризации приведены на рисунке 2.10.

Проведенные каталитические испытания образцов, показали, что в реакции изомеризации активен не только образец, прокаленный при 750°C , но и образец, прокаленный при 700°C . На приведенных рентгенограммах (рис. 2.9) видно, что при 700°C пики диоксида циркония низкоинтенсивные и значительно уширенные, это может указывать либо на то, что в образце присутствует аморфная фаза, либо на начало формирования кристаллической фазы диоксида циркония через образование дисперсных частиц $\text{ZrO}_2 < 2,5\text{-}3$ нм, недоступных для распознавания методом РФА. Так как известно, что аморфная фаза полностью неактивна в

реакции изомеризации, следовательно, при прокаливании при 700°C начинается процесс кристаллизации диоксида циркония.

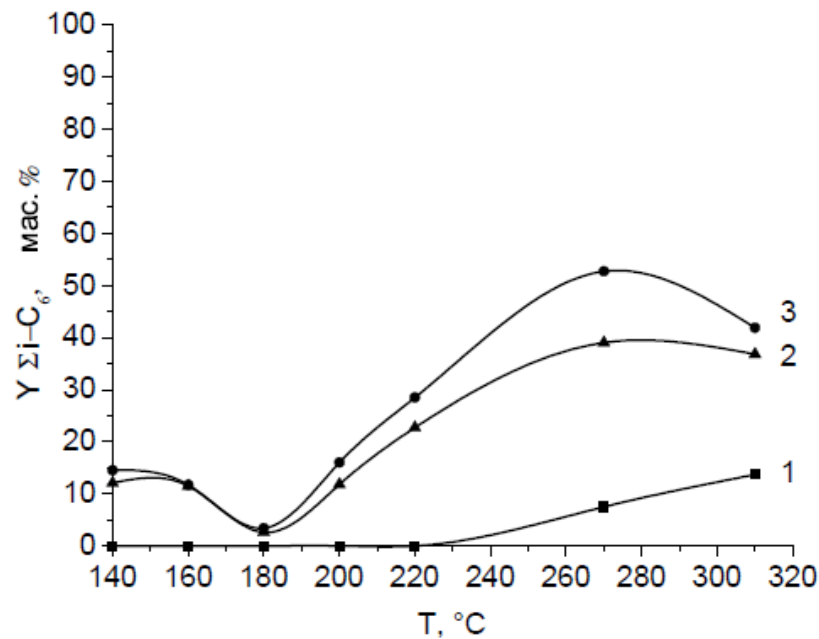


Рисунок 2.10 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO₂ с различной температурой прокаливания. 1 – Pt/SZ/Si-K1-600, 2 – Pt/SZ/Si-K1-700, 3 – Pt/SZ/Si-K1-750. (P = 1,5 МПа; ОСПС = 0,5 ч⁻¹; H₂/н-C₆ = 3 (мол.); T(H₂) = 250°C)

Образец, прокаленный при 750°C, проявляет наибольшую активность при температурах 260-280°C – выход суммы изомеров гексана составляет 50-53 мас.%. В низкотемпературной области 140-180°C выход изомеров гексана не превышает 10-15 мас.%

Обобщая эти данные, можно сделать следующие выводы:

– кристаллическая фаза диоксида циркония в катализаторах, нанесенных на SiO₂, начинает формироваться при температуре 700°C в виде мелких частиц < 3 нм (нижний предел обнаружения методом РФА) [252, 267].

– размер ОКР фазы *t*-ZrO₂ оказывает влияние на изомеризующую активность нанесенного катализатора: в образце, прокаленном при 700°C, в котором размер ОКР < 3 нм, выход суммы изомеров гексана при температуре 260-280°C составляет 35 мас.%, а в образце, прокаленном при 750°C, (размер ОКР 8,2 нм) – 50 мас.%, то есть увеличение значения ОКР *t*-ZrO₂ с увеличением температуры прокаливании приводит к повышению выхода суммы изомеров гексана в реакции изомеризации.

Таким образом, сульфат-ионы, задерживая рост кристаллитов, стабилизируют наноструктурированное состояние оксида циркония. Согласно общим закономерностям

формирования кристаллических частиц кристаллизация ZrO_2 начинается с образования зародышей высокотемпературных форм (тетрагональной или кубической), так как критический размер зародышей этих фаз (вследствие меньшей величины поверхностной энергии 770 эрг/см^2 для тетрагональной против 1130 эрг/см^2 для моноклинной) меньше, чем критический размер зародышей моноклинной формы [151]. При повышенных температурах увеличивается скорость роста кристаллов и при достижении определенного размера тетрагональная форма может претерпевать переход в моноклинную. В отсутствие промоторов этот переход происходит в области температур $500\text{-}600^\circ\text{C}$. В присутствии анионных промоторов тетрагональная фаза может быть устойчивой при температурах до $800\text{-}900^\circ\text{C}$.

2.2.3 Влияние числа пропиток SiO_2 раствором сульфата циркония

В данном разделе показаны результаты для $Pt/SZ/SiO_2$ катализаторов, приготовленных одно-, дву- и трехкратной пропиткой SiO_2 раствором $Zr(SO_4)_2$.

Внесение активного вещества в матрицу оксида кремния осуществляли путем пропитки водным раствором $Zr(SO_4)_2$ по влагоемкости. При таком способе приготовления содержание диоксида циркония определяется объемом пор, концентрацией соли в пропиточном растворе и числом пропиток. Учитывая растворимость сульфата циркония в воде $88 \text{ г/100 мл } H_2O$ при 18°C ($117 \text{ г/100 мл } H_2O$ при 40°C) [268], объем пор оксида кремния марки КСК-1 равен $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$, предельно достижимое содержание ZrO_2 за одну пропитку может составить $30\text{-}35 \text{ мас.}\%$.

Для определения оптимального содержания активной фазы были приготовлены и изучены образцы $Pt/SZ/SiO_2$, в которых число пропиток варьировали от одной до трех. Содержание активных компонентов приведено в таблице 2.6.

С увеличением числа пропиток содержание ZrO_2 увеличивается от 36 до $62 \text{ мас.}\%$. Вместе с тем следует отметить, что содержание сульфат-ионов, напротив, уменьшается. При этом, после второй пропитки, несмотря на увеличение содержания диоксида циркония на $12 \text{ мас.}\%$, удельная поверхность и объем пор катализатора уменьшаются незначительно, что может указывать на то, что сульфат циркония закрепляется преимущественно на внешней поверхности носителя. После третьей пропитки содержание диоксида циркония увеличивается еще на $14 \text{ мас.}\%$, а удельная поверхность уменьшается до $147 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор до $0,36 \text{ см}^3/\text{г}$, что также может указывать на то, что при повторной пропитке сульфат циркония продолжает закрепляться на внешней поверхности и уже блокирует часть пор.

Таблица 2.6 – Влияние числа пропиток носителя насыщенным раствором $Zr(SO_4)_2$ (концентрация 200 мг Zr/мл) на химический состав и текстурные характеристики катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO_2

Индекс	Марка SiO_2	$S_{БЭТ}$, m^2/g	$V_{пор}$, cm^3/g	Содержание, мас. %			SO_4^{2-}/ZrO_2
				ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ/Si-K1-1	КСК-1	176	0,39	35,8	4,1	0,35	0,11
Pt/SZ/Si-K1-2		172	0,38	47,8	3,6	0,27	0,08
Pt/SZ/Si-K1-3		147	0,36	61,6	2,6	0,31	0,04

Результаты исследования фазового состава образцов приведены на рисунке 2.11. Видно, что после прокаливания образцов при $750^\circ C$ в катализаторах формируется смесь фаз диоксида циркония – моноклинной и тетрагональной. В образце с однократной пропиткой преобладает фаза тетрагонального ZrO_2 , а также присутствует моноклинная фаза.

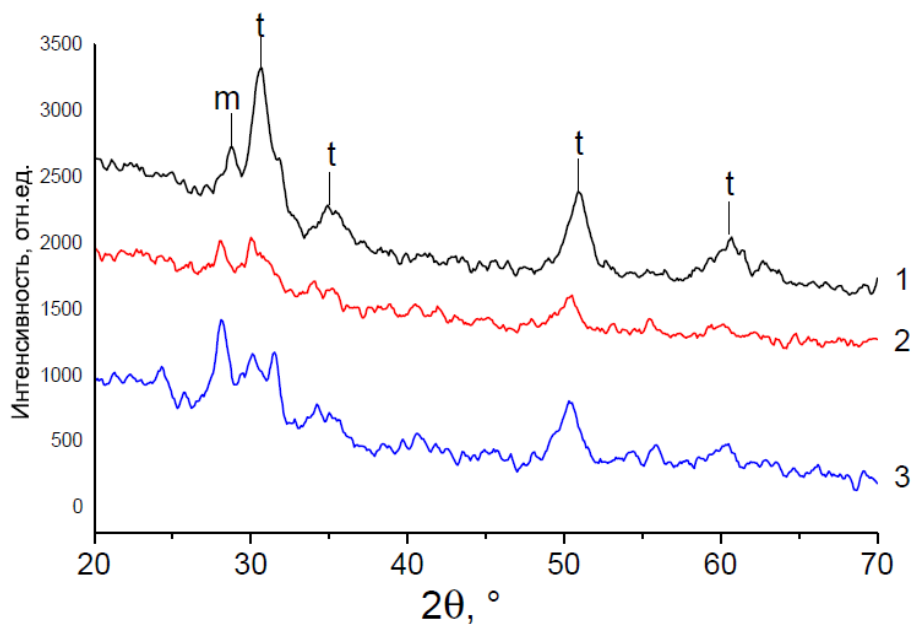


Рисунок 2.11 – Дифрактограммы катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах SiO_2 , с разным числом пропиток: 1 - Pt/SZ/Si-K1-1, 2 - Pt/SZ/Si-K1-2, 3 - Pt/SZ/Si-K1-3. *t* - тетрагональная фаза ZrO_2 , *m* - моноклинная фаза ZrO_2

На дифрактограмме катализатора с двухкратной пропиткой также присутствуют пики характерные для двух фаз ZrO_2 , но с меньшей интенсивностью, чем для однопропиточного образца. При трехкратной пропитке оксида кремния увеличиваются интенсивности пиков моноклинной фазы, а интенсивность пиков тетрагональной фазы значительно снижается.

Изомеризация гексана

Выход суммы изомеров гексана на катализаторах с различным числом пропиток в реакции изомеризации гексана показаны на рисунке 2.12.

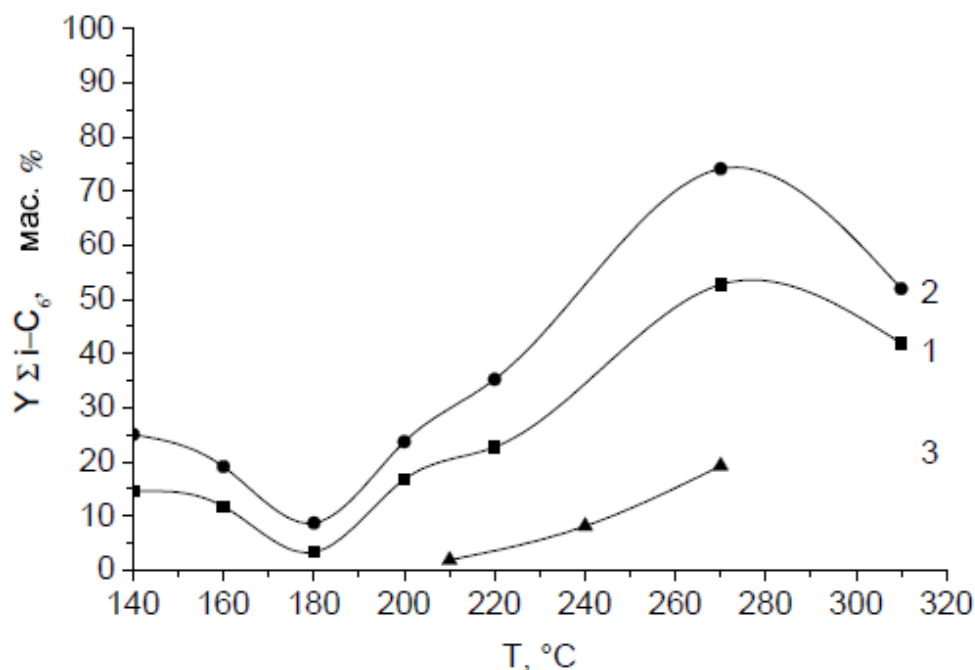


Рисунок 2.12 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, нанесенных на SiO₂ с разным числом пропиток: 1 - Pt/SZ/Si-K1-1, 2 - Pt/SZ/Si-K1-2, 3 - Pt/SZ/Si-K1-3. Условия испытаний: P = 1,5 МПа; ОСПС = 0,5 ч⁻¹; H₂/н-С₆ = 3 (мол.); T(H₂) = 250°C

Из рис. 2.12 видно, что катализаторы проявляют активность в области температур 240-280°C, а выход изомеров гексана достигает 70-75 мас.% после двукратной пропитки.

Уменьшение активности в диапазоне 160-180°C, наблюдающееся для нанесенных образцов, приготовленных термолизом, как было уже сказано ранее, связано, скорее всего, с дезактивацией катализатора, вызванной его закоксовыванием. Последующий рост активности происходит с усилением вклада реакции гидрирования коксовых отложений и восстановлением активных центров.

Схожесть кривых выхода суммы изомеров гексана на SZ/SiO₂ системах говорит об одинаковых закономерностях реакции изомеризации гексана. Следует отметить, что образец с двукратной пропиткой силикагеля показывает более высокие выходы изомеров гексана во всем интервале температур. По данным РФА в данном образце кристалличность ZrO₂ меньше, чем в однопропиточном катализаторе, но его более высокая активность по сравнению с одно- и трехпропиточными образцами позволяет предположить, что диоксид циркония находится в высокодисперсном кристаллическом состоянии. Образец с трехкратной пропиткой с преобладанием моноклинной фазы ZrO₂ активен лишь в высокотемпературной области. Таким

образом, число пропиток оксида кремния следует ограничить двумя пропитками. Дальнейшее увеличение содержания ZrO_2 приводит к переходу тетрагональной фазы в моноклинную с ухудшением каталитической активности.

2.2.4 Вакуумная пропитка при получении $Pt/SO_4-ZrO_2/SiO_2$ катализаторов из раствора $Zr(SO_4)_2$

В работе были приготовлены нанесенные катализаторы методом термолиза сульфата циркония в порах оксида кремния марки КСК-2. Носитель перед пропиткой вакуумировали в течение 30 минут. Пропитка под вакуумом применяется для предотвращения растрескивания гранул носителя и для более равномерного распределения пропиточного раствора (и вещества) по всему объему гранул носителя.

Были приготовлены катализаторы с одно- и двукратной пропиткой силикагеля. Химический состав и текстурные характеристики приготовленных SZ/SiO_2 катализаторов приведены в таблице 2.7, распределение пор по размерам на рисунке 2.13.

Таблица 2.7 – Влияние числа пропиток на химический состав и текстурные характеристики катализаторов, приготовленных с вакуумированием SiO_2 . $T_{\text{прок}} = 750^\circ\text{C}$

Индекс	Марка SiO_2	Число пропиток	$S_{\text{БЭГ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Содержание, мас.%		
					ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt
Pt/SZ/Si-K2-1	КСК-2	1	206	0,50	23	2,6	0,42
Pt/SZ/Si-K2-2		2	173	0,44	27	3,0	0,29

С увеличением числа пропиток содержание диоксида циркония в катализаторах увеличивается от 23 до 27 мас.%, а количество сульфат-иона – от 2,6 до 3,0 мас.%, а удельная поверхность и объем пор постепенно уменьшаются.

Распределение пор по размерам в нанесенных катализаторах сохраняется при снижении общего объема пор. В образце с двукратной пропиткой поры с размером 40-50 Å почти полностью заполняются, но при этом катализатор сохраняет узкое распределение пор с размером 80-100 Å.

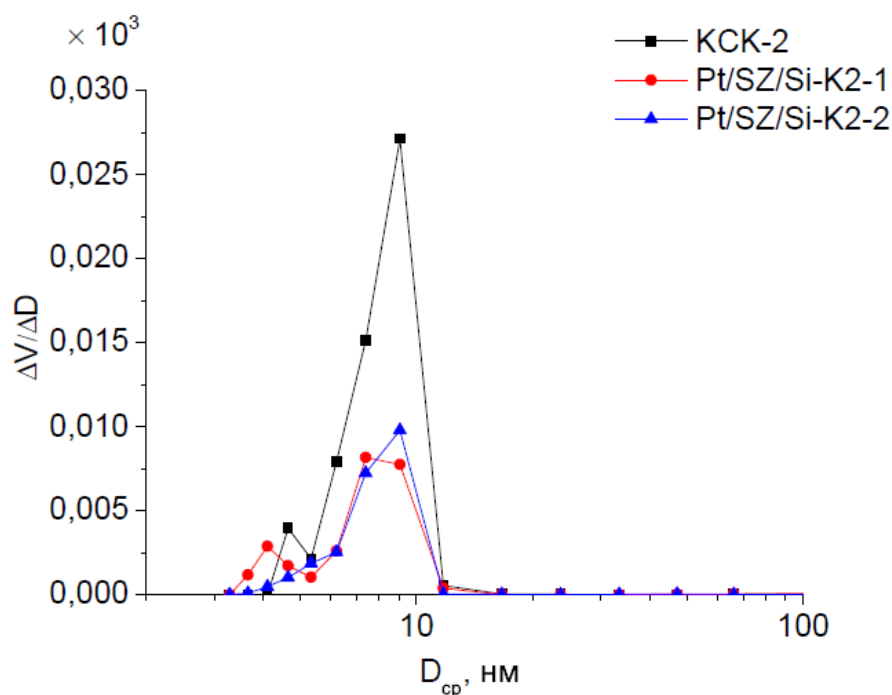


Рисунок 2.13 – Распределение пор по размерам катализаторов с одно- и двукратной пропиткой носителя КСК-2

Результаты исследования образцов рентгенографическим методом приведены в таблице 2.8. После прокаливании при 750°C образца с однократной пропиткой оксида кремния в катализаторе формируется смесь фаз диоксида циркония с преобладанием (более 80%) тетрагональной фазы. Повторная пропитка образца (после сушки) стабилизирует только тетрагональную фазу ZrO_2 , при этом размер кристаллитов увеличивается по сравнению с однопропиточным образцом и составляет 8,2 нм.

Таблица 2.8 – Влияние числа пропиток на фазовый состав катализаторов, приготовленных с вакуумированием SiO_2

Индекс	Фаза	ОКР, нм	мас. %
Pt/SZ/Si-K2-1	<i>t</i> - ZrO_2	6,6	81
	<i>m</i> - ZrO_2	11,8	19
Pt/SZ/Si-K2-2	<i>t</i> - ZrO_2	8,2	100

Изомеризация гексана

На рисунке 2.14 приведены графики выхода суммы изомеров гексана на нанесенных Pt/SZ/SiO₂ катализаторах, приготовленных на предварительно вакуумированном оксиде

кремния. Видно, что катализатор с однократной пропиткой после вакуумирования в низкотемпературной области проявляет низкую активность с выходом изомеров гексана 10-20 мас.%, что, скорее всего, связано с наличием в образце малоактивной моноклинной фазы ZrO_2 . В диапазоне температур 180-220°C выход суммы изомеров гексана на этом образце увеличивается и достигает 45-70 мас.%.

В образце с двукратной пропиткой, несмотря на незначительное увеличение содержания активного компонента по сравнению с однопропиточным образцом, благодаря стабилизации только $t-ZrO_2$, резко увеличивается выход суммы изомеров в низкотемпературной области 140-180°C и составляет 45-55 мас.%, а в области температур 180-220°C выход суммы изомеров составляет 60-75 мас.%.

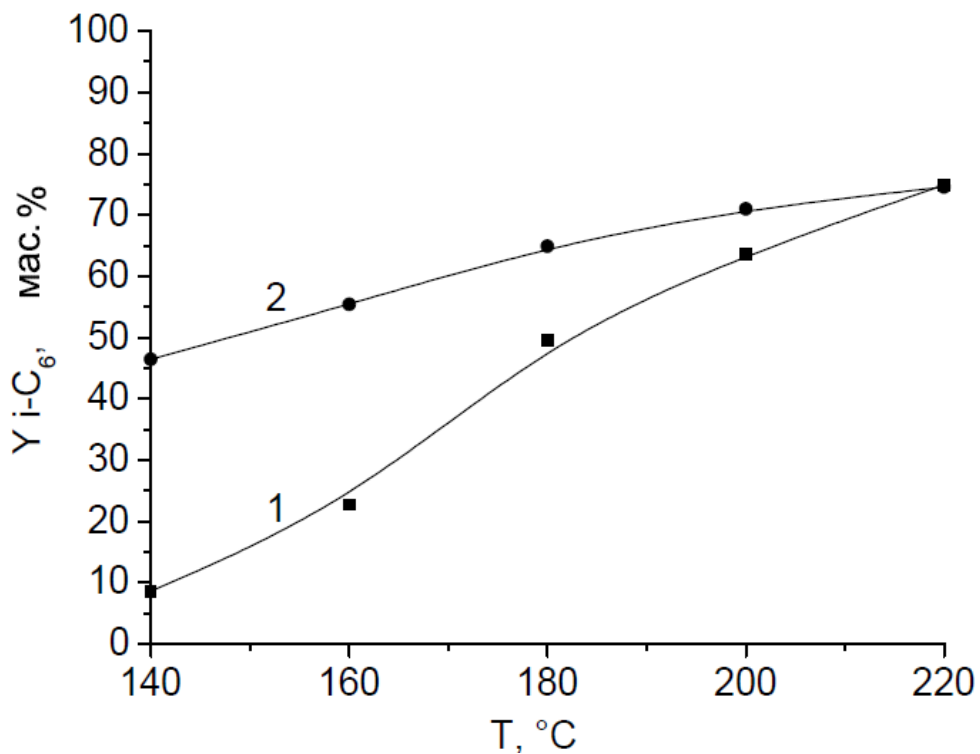


Рисунок 2.14 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных с вакуумированием SiO_2 с разным числом пропиток: 1 - Pt/SZ/Si-K2-1, 2 - Pt/SZ/Si-K2-2. ($P = 1,5$ МПа; ОСПС = $0,5$ ч⁻¹; $H_2/n-C_6 = 3$ (мол.); $T(H_2) = 250^\circ C$)

Внесение активных компонентов пропиткой раствора соли $Zr(SO_4)_2$ предварительно вакуумированного носителя, когда в порах носителя воздух не препятствует продвижению раствора в объем гранул (пор) носителя, обеспечивает более благоприятные условия для формирования кристаллитов ZrO_2 . Об этом свидетельствует образование 100 % тетрагональной фазы диоксида циркония с размером кристаллитов около 8 нм при повторной пропитке носителя раствором сульфата циркония.

При этом, по сравнению с образцами, приготовленными по влагоемкости, в данных образцах не наблюдается уменьшение активности при температурах 160-180°C. В результате протекание реакции изомеризации гексана перемещается в область более низких температур 140-180°C, обеспечивая, с точки зрения термодинамики, более благоприятные условия.

2.3 Получение нанесенных Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов осаждением из солей циркония в порах матрицы SiO₂

В данном разделе приводятся результаты приготовления и исследования Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов, полученных по методике раздела 6.1.3. Предварительно прокаленные носители пропитывали раствором неорганической соли циркония, затем, минуя стадию сушки, обрабатывали раствором NH₄OH с целью гидролиза и осаждения гидроксида циркония. В течение всей процедуры тщательно следили и поддерживали pH раствора, его температуру и время обработки раствором аммиака. Полученные образцы сушили, сульфатировали раствором серной кислоты и прокаливали для формирования кристаллической структуры. Затем наносили платину.

При приготовлении катализаторов исследовали влияние на физико-химические и каталитические свойства в реакции изомеризации гексана следующих факторов:

- предшественника диоксида циркония;
- температуры прокаливания;
- концентрации пропиточного раствора соли циркония;
- числа пропиток носителя;
- концентрацию серной кислоты на стадии сульфатирования.

2.3.1 Выбор предшественника активного компонента

Для исследования влияния предшественника активного компонента на активность катализаторов в реакции изомеризации были синтезированы нанесенные SO₄/ZrO₂ образцы методом осаждения солей циркония в порах SiO₂ (КСК-1) с использованием в качестве предшественников растворов неорганических солей циркония: оксинитрата ZrO(NO₃)₂ (SZ-NO₃), оксихлорида ZrOCl₂ (SZ-Cl) и сульфата Zr(SO₄)₂ (SZ-SO₄) циркония. Концентрации

растворов солей брали из расчета содержания ZrO_2 в носителе 35 мас.%, то есть максимально достижимого содержания при пропитке оксида кремния КСК-1 насыщенным раствором сульфата циркония. Итоговое содержание активных компонентов, полученное после синтеза, представлено в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Влияние предшественника диоксида циркония на химический состав нанесенных катализаторов, полученных осаждением в порах SiO_2

Индекс	Марка SiO_2	Предшественник	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ(NO_3) ₂ /Si-K1	КСК-1	$ZrO(NO_3)_2$	30,8	5,1	0,9	0,17
Pt/SZ(Cl)/Si-K1		$ZrOCl_2$	27,1	4,6	0,8	0,17
Pt/SZ(SO_4)/Si-K1		$Zr(SO_4)_2$	13,7	3,5	0,8	0,26

Согласно данным, представленным в таблице 2.9, видно, что количество активных компонентов для разных солей различно, что связано с различной степенью вымывания солей циркония из пор оксида кремния при обработке раствором аммиака. Наименьшее количество активных веществ остается в порах при использовании в качестве предшественника раствора сульфата циркония. При использовании раствора оксинитрата и оксихлорида циркония количество ZrO_2 и SO_4^{2-} близки. Массовое соотношение сульфат-ионов к оксиду циркония (SO_4/ZrO_2) в образцах из оксинитрата и оксихлорида циркония составляет $SO_4/ZrO_2 = 0,17$, а в образце из сульфата циркония $SO_4/ZrO_2 = 0,26$. Таким образом, более высокое содержание сульфат-ионов по отношению к диоксиду циркония и, соответственно, большее количество активных центров формируется при использовании в качестве предшественника раствора сульфата циркония. И, хотя содержание сульфат-ионов на грамм катализатора выше в случае использования оксинитрата или оксихлорида циркония, что может указывать на большее содержание активных центров катализатора, испытание в реакции изомеризации показывает, что влияние на выход суммы изомеров оказывает не только фактическое содержание компонентов, но и их распределение на поверхности носителя.

Текстурные характеристики и фазовый состав этих образцов, прокаленных после обработки раствором аммиака при $750^\circ C$, представлены в таблице 2.10. В образце, полученном осаждением сульфата циркония, удельная поверхность и объем пор наибольшие и составляют $246 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно, что связано с наименьшим содержанием активного компонента в катализаторе.

Таблица 2.10 – Влияние предшественника диоксида циркония на текстурные характеристики и фазовый состав нанесенных катализаторов, полученных осаждением солей циркония в порах SiO₂

Индекс	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{эф} , нм	Фазовый состав	ОКР, нм
Pt/SZ(NO ₃)/Si-K1	181	0,46	10,3	t-ZrO ₂	5,4
Pt/SZ(Cl)/Si-K1	141	0,47	13,5	t-ZrO ₂ m-ZrO ₂	7,6 10,1
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1	246	0,64	10,5	t-ZrO ₂ m-ZrO ₂	9,1 10,1

При использовании в качестве предшественника растворов солей оксихлорида и сульфата циркония, в катализаторе формируется смесь фаз ZrO₂. При этом размер частиц t-ZrO₂ в катализаторе из оксихлорида меньше, чем в катализаторе из сульфата циркония.

Изомеризация гексана

Выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных из разных предшественников SZ, представлен на рисунке 2.15.

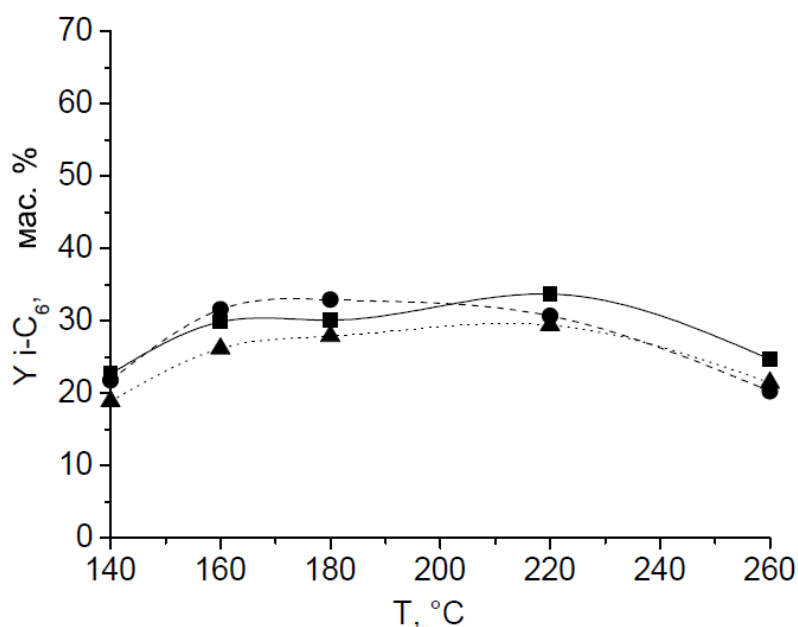


Рисунок 2.15 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных гидролизом солей циркония в порах SiO₂ из разных предшественников ZrO₂: (●) – Pt/SZ(SO₄)/Si-K1, (■) – Pt/SZ(NO₃)/Si-K1, (▲) – Pt/SZ(Cl)/Si-K1. Условия испытаний: P = 1,5 МПа; ОСПС = 0,5 ч⁻¹; H₂/н-С₆ = 3 (мол.); T(H₂) = 250°C

Из рисунка видно, что выход суммы изомеров гексана на катализаторах из разных предшественников SO_4/ZrO_2 , несмотря на очень сильные различия в химическом и фазовом составах, находится на одном уровне. В интервале температур 160-220°C выход суммы изомеров гексана составляет 25-30 мас.%. Учитывая, что в образце $\text{Pt}/\text{SZ}(\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$ количество активного компонента (ZrO_2) в два раза меньше, поэтому при одинаковом выходе применение в качестве исходного соединения сульфата циркония дает определенные преимущества. Во-первых, затраты на дорогостоящие реагенты могут быть снижены практически в два раза. Во-вторых, с точки зрения практической реализации более привлекательна технологически значительно более простая технология приготовления катализаторов терморазложением предшественников в порах носителя.

2.3.2 Влияние температуры прокаливания $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$

Для определения температуры стабилизации активной тетрагональной фазы в катализаторах, приготовленных методом осаждения в порах, была приготовлена серия образцов с варьированием температуры прокаливания в интервале 650-800°C. В качестве носителей данной серии использовали оксид кремния марки КСК-1. Химический состав катализаторов приведен в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Влияние температуры прокаливания на химический состав нанесенных катализаторов, полученных осаждением в порах SiO_2 сульфата циркония

Индекс	$T_{\text{прок}}$, °C	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
				ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
$\text{Pt}/\text{SZ}(\text{SO}_4)/\text{Si-K1-1-650}$	650	–	–	12,2	4,5	1,1	0,37
$\text{Pt}/\text{SZ}(\text{SO}_4)/\text{Si-K1-1-750}$	750	–	–	12,4	1,7	1,0	0,14
$\text{Pt}/\text{SZ}(\text{SO}_4)/\text{Si-K1-1-800}$	800	241	0,72	12,6	1,0	0,9	0,08

Из данных, представленных в таблице, видно, что содержание диоксида циркония мало изменяется при увеличении температуры прокаливания и составляет 12 мас.%. Содержание сульфат-анионов с увеличением температуры прокаливания существенно уменьшается. Массовое соотношение SO_4/ZrO_2 изменяется от 0,37 до 0,08. Поэтому, с целью поддержания концентрации анионного модификатора в составе катализатора целесообразно предусмотреть

стадию дополнительного сульфатирования.

По данным РФА (рис. 2.16), несмотря на существенную потерю SO_4^{2-} , кристаллическая структура образцов представлена *t*-модификацией после прокаливания 750-800°C. На дифрактограмме образца, прокаленного при 650°C, наблюдается широкий сигнал, свидетельствующий о присутствии в образце рентгеноаморфной фазы.

Несмотря на очень высокую температуру прокаливания 800°C, размер ОКР *t*-ZrO₂, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, очень маленький и составляет 5,0 нм.

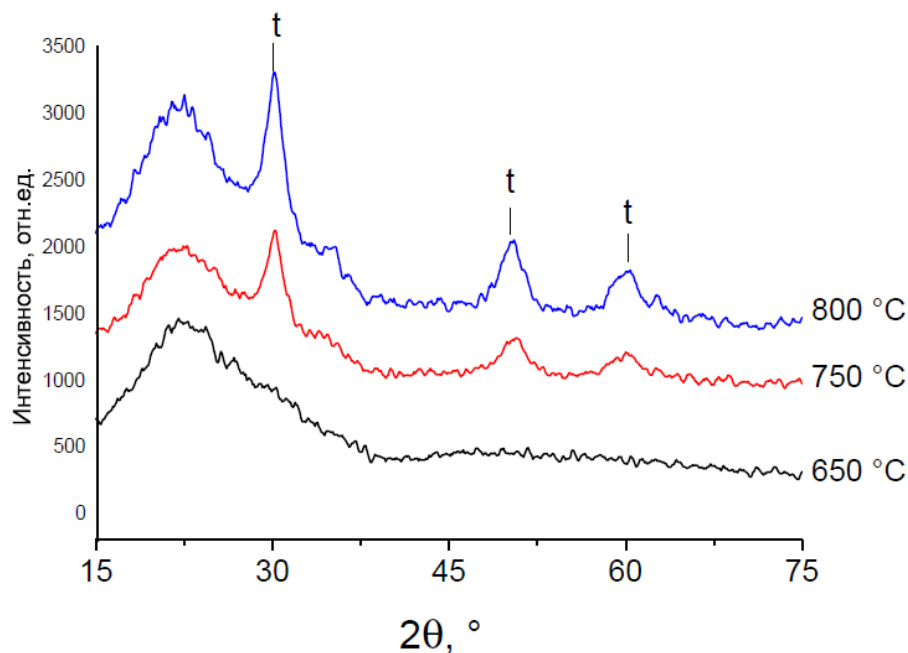


Рисунок 2.16 – Влияние температуры прокаливания на фазовый состав катализаторов, приготовленных осаждением сульфата циркония в порах SiO₂. *t*- тетрагональная фаза ZrO₂

Размер частиц в данных катализаторах также определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, снимки образцов приведены на рисунке 2.17.

При исследовании образца, прокаленного при 650°C, методом ПЭМ (рисунок 2.17 а) было обнаружено, что оксид циркония находится в высокодисперсном состоянии и равномерно распределен по всей поверхности оксида кремния в виде мелких частиц ZrO₂ размером 1-5 нм. На снимках образца с температурой прокаливания 750°C (рисунок 2.17 б), кроме областей с высокодисперсным оксидом циркония размером 1-5 нм, встречаются участки кристаллического ZrO₂ размером 10 нм. Кристаллическая фаза ZrO₂ обоих участков представлена тетрагональной модификацией.

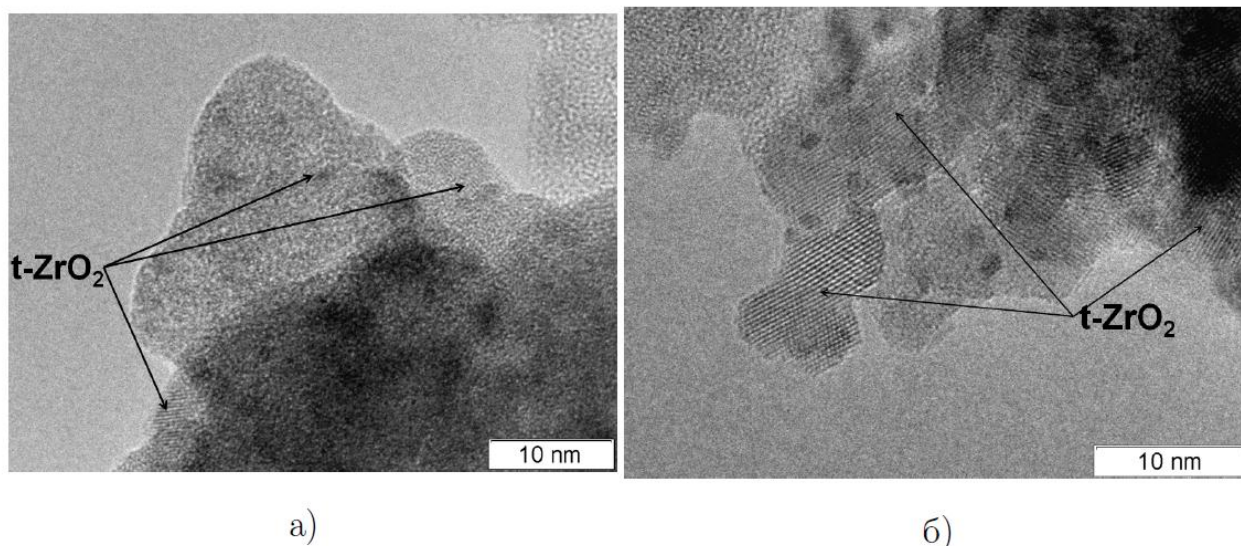


Рисунок 2.17 – Снимки ПЭМ образцов, приготовленных гидролизом сульфата циркония в порах SiO_2 , с разными температурами прокаливания: (а) – Si-K1-1-650, (б) – Si-K1-1-750

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при приготовлении нанесенных катализаторов методом осаждения в порах и прокаливании при температурах $750\text{--}800^\circ\text{C}$, формируется высокодисперсный оксид циркония с размером кристаллической t-фазы ZrO_2 от 5 до 10 нм.

Изомеризация гексана

Результаты каталитических испытаний образцов, приготовленных гидролизом сульфата циркония с температурами прокаливания 750 и 800°C , приведены на рисунке 2.18. Образец, прокаленный при 650°C , несмотря на высокодисперсное состояние диоксида циркония, был неактивен в реакции изомеризации.

Согласно данным рис. 2.18 можно сделать вывод о том, что катализаторы, активные в области температур выше 180°C , показывают близкий выход изомеров гексана в диапазоне $20\text{--}25$ мас.%. Причиной недостаточной активности катализаторов, возможно, является неоптимальное содержание активной фазы. Поэтому следующим этапом синтеза было увеличение содержания как ZrO_2 , так и SO_4^{2-} . Для получения образцов с более высоким содержанием ZrO_2 и SO_4^{2-} использовали растворы с большей концентрацией предшественников.

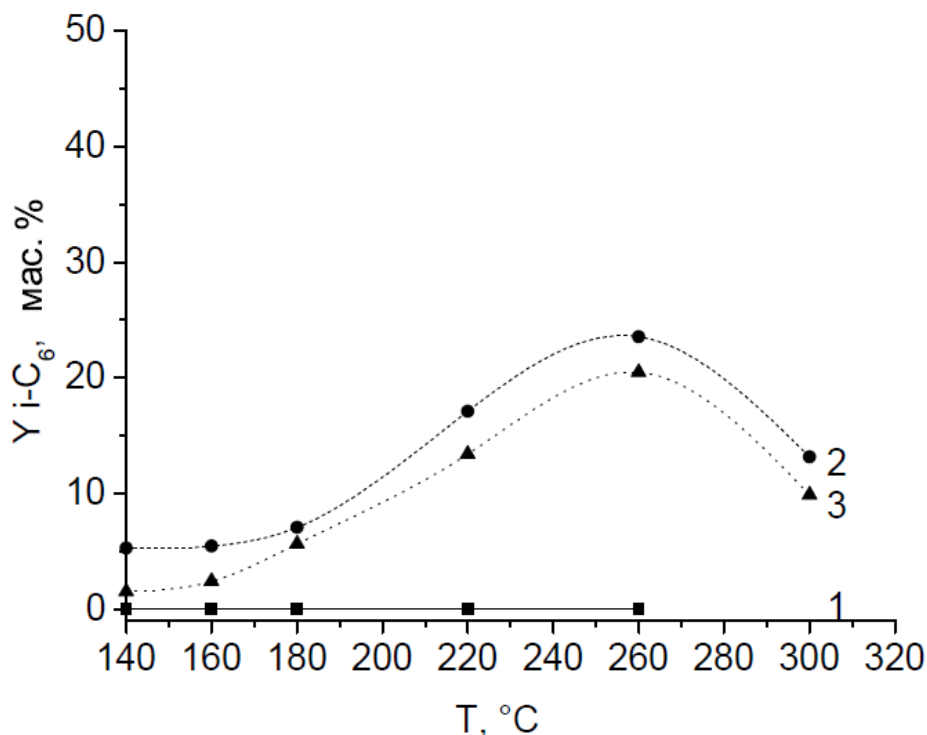


Рисунок 2.18 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных гидролизом сульфата циркония в порах SiO₂ с различной температурой прокаливания. 1 - Si-K1-1-650, 2 - Si-K1-1-750, 3 - Si-K1-1-800. Условия испытаний: P = 1,5 МПа; ОСПС = 0,5 ч⁻¹; H₂/н-С₆ = 3 (мол.); T(H₂) = 250°C

2.3.3 Приготовление Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов пропиткой из растворов с различной концентрацией сульфата циркония

Для приготовления катализаторов данной серии в качестве носителя использовали оксид кремния КСК-1. Прокаленный носитель пропитывали растворами сульфата циркония концентрацией 120 и 202 мг Zr/мл, после чего образцы сушили при 120°C. После сушки образцы помещали в раствор гидроксида аммония, после чего также сушили, сульфатировали раствором серной кислоты и прокаливали при температуре 750°C. На прокаленные образцы наносили платину. Химический состав катализаторов данной серии приведен в таблице 2.12.

Расчетное содержание ZrO₂ в образцах составляло 20 мас.% для образца Pt/SZ(SO₄)/Si-K1_120 и 35 мас.% для образца Pt/SZ(SO₄)/Si-K1_202. По данным химического анализа катализаторов количество SZ в матрице SiO₂ составило 12 и 14 мас.% соответственно. Однако, содержание SO₄²⁻ в образце с пропиткой концентрированным раствором увеличилось в два раза, что сильно повлияло на выход суммы изомеров гексана на катализаторе.

Таблица 2.12 – Влияние концентрации пропиточного раствора $Zr(SO_4)_2$ на химический состав катализаторов, полученных осаждением гидроксида циркония в порах SiO_2 аммиаком

Индекс	$Zr(SO_4)_2$, мг Zr/мл	Расчет ZrO_2 , мас.%	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ(SO4)/Si-K1 120	120	20	12	1,7	1,0	0,14
Pt/SZ(SO4)/Si-K1 202	202	35	14	3,5	0,8	0,26

Изомеризация гексана

Выход суммы изомеров гексана представлен на рисунке 2.19. Из рисунка видно, что изомеризующая активность, характеризуемая выходом суммы изомеров гексана, существенно увеличивается. Реакция протекает в области более низких температур в диапазоне 160–200°C, при этом выход изомеров гексана увеличивается в 1,5 раза (с 20-25 до 33-35 мас.%). Наблюдаемый температурный сдвиг реакции и увеличение активности катализатора происходит вследствие увеличения числа кислотных (активных) центров. На это может указывать изменение отношения SO_4/ZrO_2 от 0,14 до 0,26 (табл. 2.12).

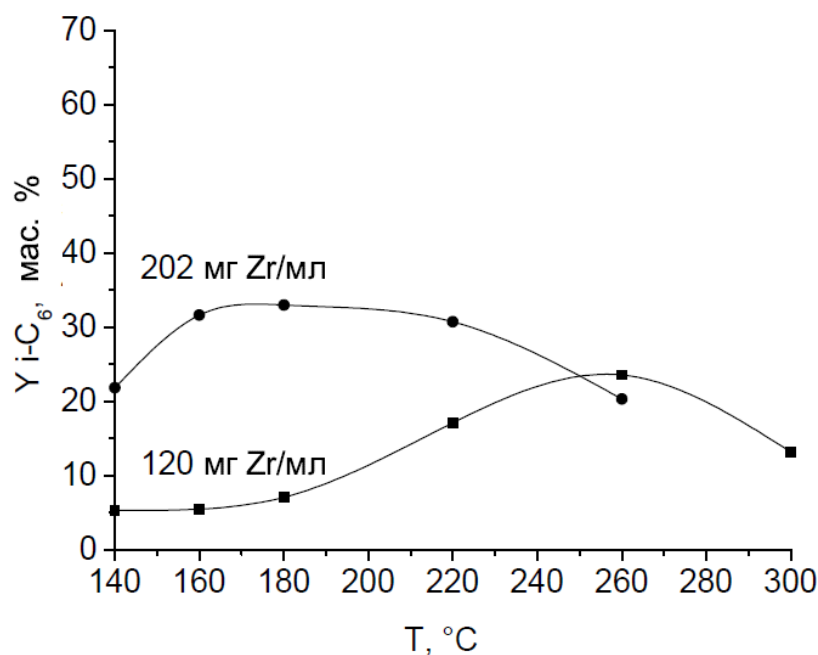


Рисунок 2.19 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, нанесенных на SiO_2 с различной концентрацией пропиточного раствора. ($P = 1,5$ МПа; ОСПС = $0,5$ ч⁻¹; $H_2/n-C_6 = 3$ (мол.); $T(H_2) = 250$ °C)

2.3.4 Получение Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов одно- и двукратной пропиткой носителя SiO₂

Увеличение содержания SZ в носителе можно достичь не только за счет увеличения концентрации пропиточного раствора, но и проводя процедуру пропитки несколько раз. Для исследования влияния числа пропиток были приготовлены катализаторы с одно- и двукратной пропиткой оксида кремния марки КСК-1, с последующей обработкой раствором гидроксида аммония. Пропитку проводили насыщенным раствором сульфата циркония с концентрацией 202 мг Zr/мл. Химический состав полученных образцов представлен в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Влияние числа пропиток носителя на химический состав катализаторов, полученных осаждением сульфата циркония в порах SiO₂

Индекс	Число пропиток	Содержание, мас.%			SO ₄ /ZrO ₂
		ZrO ₂	SO ₄	Pt	
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1-1	1	14	3,5	0,8	0,26
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1-2	2	18	4,5	0,7	0,25

Согласно данным таблицы 2.13, после двукратной пропитки происходит увеличение содержания ZrO₂ до 18 мас.%, а SO₄²⁻-ионов до 4,5 мас.%.

Изомеризация гексана

Результаты каталитических испытаний данных образцов приведены на рисунке 2.20. Из рис. 2.20 видно, что увеличение содержания активных компонентов в нанесенных катализаторах после двух пропиток привело к увеличению активности катализатора в 1,5-2 раза. Выход суммы изомеров гексана в интервале температур 140-220°C на катализаторе с двукратной пропиткой составил 45-47 мас.%. Такое сильное увеличение активности (на 30-40%) при незначительном изменении содержания активного компонента (с 17,5 до 22,5 мас.%) может указывать на то, что повторная обработка сульфатом циркония осажденного диоксида циркония в порах оксида кремния приводит к перераспределению активного компонента, приводя к появлению дополнительных активных центров.

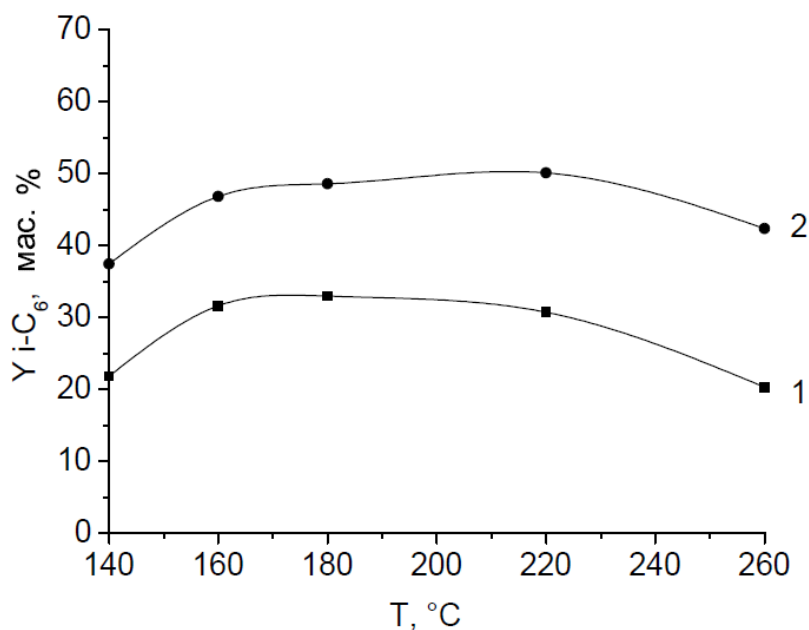


Рисунок 2.20 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, нанесенных на SiO₂ с разным числом пропиток: 1 - Pt/SZ(SO₄)/Si-K1-1; 2 - Pt/SZ(SO₄)/Si-K1-2. (P = 1,5 МПа; ОСПС = 0,5 ч⁻¹; H₂/н-С₆ = 3 (мол.); T(H₂) = 250°C)

2.3.5 Влияние концентрации серной кислоты при сульфатировании Pt/SO₄-ZrO₂/SiO₂ катализаторов

Важным фактором, обуславливающим активность сульфатциркониевых катализаторов, является количество сульфогрупп в катализаторе или отношение SO₄/ZrO₂. Регулирование содержания сульфат-ионов осуществляли обработкой носителей с активным компонентом раствором серной кислоты различной концентрации.

Для исследования стадии сульфатирования были приготовлены две серии катализаторов на носителе - силикагеле марки КСК-1. Для пропитки использовали раствор сульфата циркония с концентрацией 202 мг/мл. Первая серия получена осаждением гидроксида из сульфата циркония. Для второй серии гидроксид циркония осаждали из оксинитрата циркония. В обеих сериях с целью увеличения содержания активного компонента была использована двойная пропитка носителя. Сульфатирование проводили пропиткой по влагоемкости прокаленных при 750°C образцов раствором серной кислоты. Использовали растворы серной кислоты с концентрациями от 1 до 4,5 н. Химический состав полученных катализаторов приведен в таблицах 2.14 и 2.15.

Таблица 2.14 – Влияние концентрации H_2SO_4 на химический состав катализаторов, полученных осаждением сульфата циркония в порах SiO_2

Индекс	Число пропиток	H_2SO_4 , г-экв/л	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1-2-1н	2	1 н.	18	4,5	0,8	0,25
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1-2-2н	2	2 н.	17	4,6	0,8	0,27
Pt/SZ(SO ₄)/Si-K1-2-3н	2	3 н.	16	4,8	0,7	0,30

Таблица 2.15 – Влияние концентрации H_2SO_4 при сульфатировании на химический состав катализаторов, полученных осаждением оксинитрата циркония в порах SiO_2

Индекс	Число пропиток	H_2SO_4	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ(NO ₃) ₂ /Si-K1-2-1н	2	1 н.	31	5,1	0,9	0,17
Pt/SZ(NO ₃) ₂ /Si-K1-2-2н	2	2 н.	31	6,8	0,84	0,22
Pt/SZ(NO ₃) ₂ /Si-K1-2-4,5н	2	4,5 н.	28	6,9	0,88	0,25

При анализе первой серии катализаторов, приготовленных из сульфата циркония, видим, что с увеличением концентрации серной кислоты с 1 н. до 3 н. - содержание сульфат-ионов остается приблизительно на одном уровне 4,5-4,8 мас.%. Однако отношение SO_4/ZrO_2 растет от 0,25 до 0,30. Как следствие, на графиках выхода суммы изомеров гексана (рисунок 2.21), можно наблюдать улучшение показателей; выход изомеров гексана при использовании 1 н. серной кислоты равен 42-45 мас.%. После пропитки 2 н. и 3 н. кислотой выход увеличивается до 55-60 мас.%.

Результаты влияния концентрации серной кислоты на свойства катализатора в случае использования $ZrO(NO_3)_2$ приведены в таблице 2.15. В данной серии концентрацию серной кислоты при сульфатировании варьировали от 1 н. до 4,5 н. Во всех образцах содержание ZrO_2 составляет около 30 мас.%. С увеличением концентрации кислоты содержание SO_4^{2-} увеличивается от 5,1 до 6,9 мас.%.

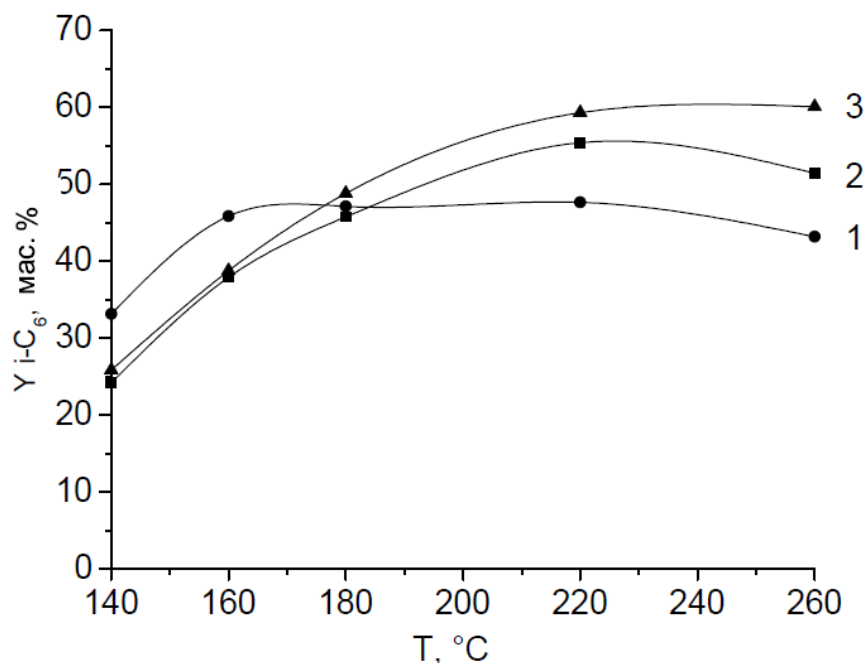


Рисунок 2.21 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных осаждением сульфата циркония в порах SiO₂ с разной концентрацией H₂SO₄ при сульфатировании: 1 - Pt/SZ(SO₄)/Si-K1-2-1н; 2 - Pt/SZ(SO₄)/Si-K1-2-2н; 3 - Pt/SZ(SO₄)/Si-K1-2-3н. (ОСПС = 0,5 ч⁻¹; P = 1,5 МПа; H₂/н-C₆ = 3 (мол.))

Изомеризация гексана

Зависимость выхода суммы изомеров гексана от температуры для серии катализаторов с разным содержанием сульфат-ионов приведен на рисунке 2.22.

Можно видеть, что при использовании ZrO(NO₃)₂ максимальный выход изомеров гексана составляет 48-52 мас.%, что несколько ниже выхода изомеров для образцов из Zr(SO₄)₂ (см. рис. 2.21). Вместе с тем, следует отметить, что содержание активного компонента ZrO₂ во второй серии образцов составляет около 30 мас.%, что превышает практически в два раза аналогичные показатели образцов из Zr(SO₄)₂. Следовательно, применение в качестве исходной соли Zr(SO₄)₂, как и в случае образцов, приготовленных термолизом, будет более экономически выгодным для практического применения.

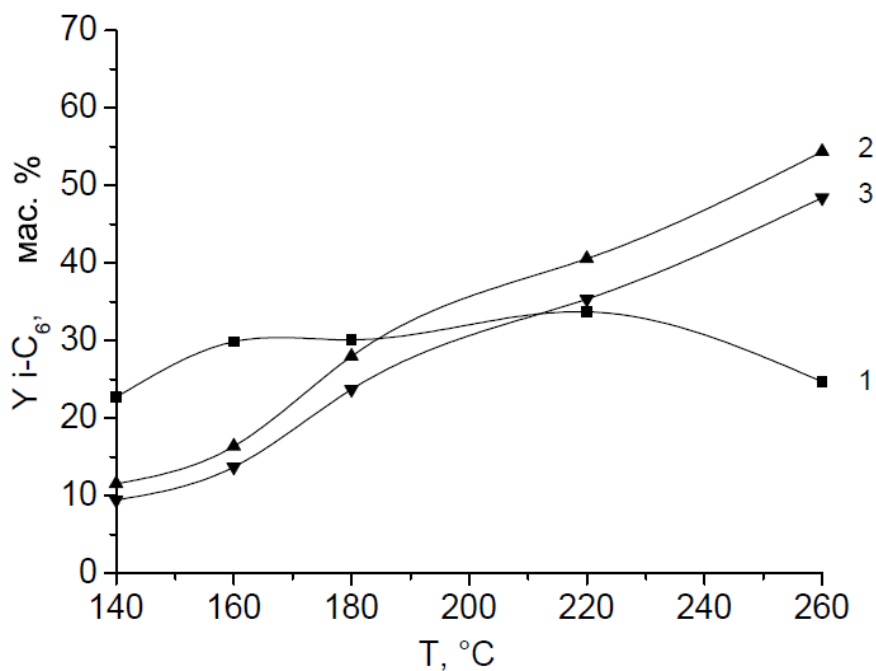


Рисунок 2.22 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных осаждением $ZrO(NO_3)_2$ в порах SiO_2 с разной концентрацией H_2SO_4 при сульфатировании: 1 – $Pt/SZ(NO_3)_2/Si-K1-2-1н$; 2 – $Pt/SZ(NO_3)_2/Si-K1-2-2н$; 3 – $Pt/SZ(NO_3)_2/Si-K1-2-4,5н$. ($P = 1,5$ МПа; ОСПС = $0,5$ ч⁻¹; $H_2/н-C_6 = 3$ (мол.); $T(H_2) = 250^\circ C$)

2.3.6 Сравнение каталитических свойств $Pt/SO_4-ZrO_2/SiO_2$ катализаторов различного способа приготовления

В данном разделе приводится сопоставление свойств нанесенных SZ катализаторов, приготовленных термолизом и гидролизом сульфата циркония в порах оксида кремния. В качестве образцов сравнения рассматриваются наиболее активные катализаторы каждой серии, приготовленные двойной пропиткой крупнопористого силикагеля марки КСК-1 раствором сульфата циркония и прокаленные при $750^\circ C$ – $Pt/SZ/Si-K1-2$ (термолиз) и $Pt/SZ(SO_4)/Si-K1-2-3н$ (гидролиз).

Содержание активного компонента больше в случае приготовления катализаторов термолизом, так как при гидролизе часть сульфата циркония вымывается в раствор гидроксида аммония. Соответственно, в образцах, приготовленных гидролизом, выше удельная поверхность и объем пор. При этом, соотношения SO_4/ZrO_2 выше в гидролизных образцах, благодаря стадии сульфатирования после обработки гидроксидом аммония.

Если рассматривать влияние метода приготовления на фазовый состав катализаторов, то оба приема приводят к формированию смеси фаз диоксида циркония с преобладанием тетрагональной фазы с размером ОКР 8,2 и 9,1 нм, соответственно.

При сравнении каталитических показателей в реакции изомеризации (рис. 2.23), видно, что в низкотемпературной области протекания реакции 140-180°C более активен катализатор, приготовленный гидролизом сульфата циркония, что связано, скорее всего, с более высоким содержанием сульфат-ионов в нем и, соответственно, более высоким соотношением SO_4/ZrO_2 (0,30 против 0,07).

При сопоставлении показателей катализаторов, полученных гидролизом сульфата циркония (2 - Pt/SZ(SO_4)/Si-K1-2-3н) и термолизом с предварительным вакуумированием (3 - Pt/SZ/Si-K2-2), видно, что оба катализатора достаточно активны во всем интервале температур, но выход суммы изомеров в низкотемпературной области 140-160°C выше для образца, полученного термолизом. Таким образом, при сопоставимых активностях катализаторов, более простым и перспективным представляется способ приготовления SO_4/ZrO_2 катализаторов, основанный на терморазложении сульфата циркония.

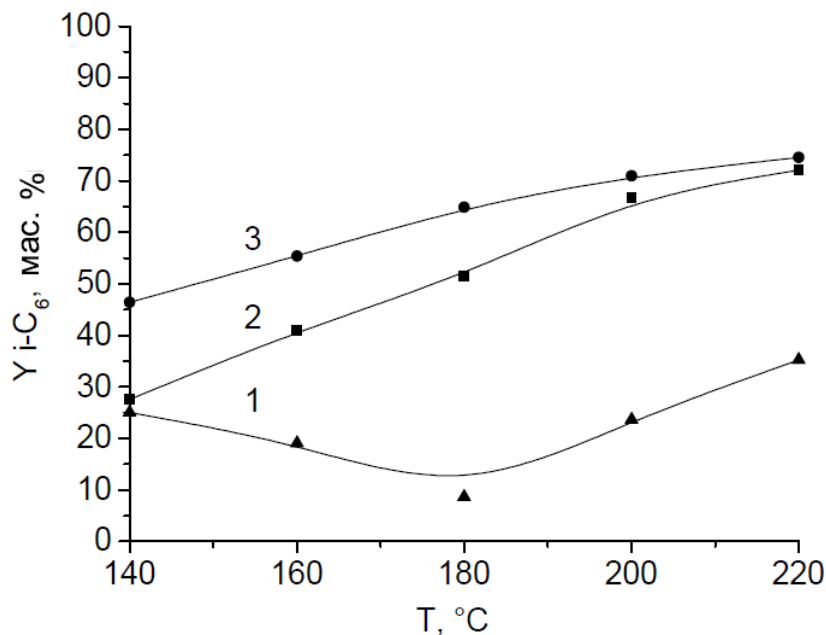


Рисунок 2.23 – Сравнение выходов суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных термолизом и гидролизом сульфата циркония в порах SiO_2 : 1 - Pt/SZ/Si-K1-2 (термолиз); 2 - Pt/SZ(SO_4)/Si-K1-2-3н (гидролиз); 3 - Pt/SZ/Si-K2-2 (термолиз с вакуумированием). ($P = 1,5$ МПа; ОСПС = $0,5 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 3$ (мол.); $T(\text{H}_2) = 250^\circ\text{C}$)

2.4 Нанесенные сульфатциркониевые катализаторы на Al_2O_3

В данной главе представлены результаты исследования по приготовлению нанесенных SZ катализаторов в порах оксида алюминия.

Для приготовления катализаторов на оксиде алюминия использовали метод терморазложения солей циркония в порах носителя. Получение катализатора путем осаждения гидроксида из солей циркония раствором гидроксида аммония оказалось затруднительным в связи с вымыванием предшественника активного компонента с поверхности Al_2O_3 раствором гидроксида аммония.

Для приготовления катализаторов были использованы промышленный оксид алюминия марки А-64 (А1) и оксид лабораторной формовки (А2), приготовленный из гидроксида алюминия фирмы Sasol. Величина удельной поверхности и объем пор носителя А1 составили $154 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$. Для носителя А2 эти величины равны $190 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,45 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно.

2.4.1 Термолиз солей циркония в порах Al_2O_3

При исследовании влияния условий приготовления нанесенных катализаторов на их каталитическую активность в реакции изомеризации были изучены следующие факторы:

1. Предшественник ZrO_2 (растворы неорганических солей циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$).
2. Число пропиток носителя раствором соли.
3. Температура прокаливания системы после двух пропиток носителя.
4. Дополнительное сульфатирование после нанесения Pt.
5. Модифицирование носителя Al_2O_3 добавками олова.

2.4.2 Выбор предшественника активного компонента

Для исследования влияния предшественника активного компонента была приготовлена серия нанесенных катализаторов на носителе оксиде алюминия А2 лабораторной формовки. В

качестве предшественников диоксида циркония использовали водные растворы $(\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Образцы готовили по методике, описанной в разделе 6.1.3. Данные химического состава катализаторов приведены в таблице 2.16.

Согласно данным табл. 2.16, содержание ZrO_2 в катализаторах, полученных из оксихлорида и сульфата циркония, приблизительно одинаково и составляет 22-24 мас.%. Содержание сульфат-ионов в катализаторах низко вследствие высокотемпературной обработки 750°C .

Таблица 2.16 – Влияние предшественника диоксида циркония на химический состав катализаторов, приготовленных разложением солей циркония в порах Al_2O_3

Индекс	Предшественник	Число пропиток	Содержание, мас.%		
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt
Pt/SZ(NO_3)/A2	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	2	18	<1	0,36
Pt/SZ(Cl)/A2	ZrOCl_2	2	24	<1	0,47
Pt/SZ(SO_4)/A2	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	2	22	3,5	0,31

Поэтому, учитывая, что присутствие сульфат-ионов и их количество играет ключевую роль, образцы после внесения в состав катализатора Pt дополнительно сульфатировали обработкой 2 н. H_2SO_4 и прокаливали при 500°C .

В данной серии катализаторов изменение текстурных характеристик и фазового состава контролировали на каждой стадии приготовления: после первой и второй пропиток, а также после стадии сульфатирования. Это позволяет проследить каким образом происходит формирование фазового состава и порового пространства готовых катализаторов. Данные этих исследований представлены в таблицах 2.17 и 2.18.

После первой пропитки существенно снижается удельная поверхность и объем пор. После второй пропитки эти изменения менее выражены. Отдельными экспериментами было выявлено, что стадия обработки катализаторов серной кислотой почти не влияет на их текстурные характеристики.

Таблица 2.17 – Влияние стадий приготовления на текстурные характеристики катализаторов, приготовленных разложением солей циркония ($ZrO(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$, $Zr(SO_4)_2$) в порах Al_2O_3

Индекс	Pt/SZ(NO_3)/A2			Pt/SZ(Cl)/A2			Pt/SZ(SO_4)/A2		
	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{эф}$, нм	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{эф}$, нм	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{эф}$, нм
носитель	191	0,54	11,2	191	0,54	11,2	191	0,54	11,2
1 пропитка	153	0,50	13,2	140	0,48	13,9	140	0,42	11,9
2 пропитки	138	0,44	12,7	127	0,37	11,8	132	0,33	9,9
сульфатирование	140	0,45	12,9	116	0,37	12,6	124	0,36	11,6

Таблица 2.18 – Влияние стадий приготовления на изменение фазового состава катализаторов, приготовленных разложением солей циркония ($ZrO(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$, $Zr(SO_4)_2$) в порах Al_2O_3

Индекс	1 пропитка		2 пропитки+сульфатирование	
	фаза, %	ОКР, нм	фаза, %	ОКР, нм
Pt/SZ(NO_3)/A2	71 $t-ZrO_2$	8,3	63 $t-ZrO_2$	11,7
	29 $\gamma-Al_2O_3$	8,7	37 $\gamma-Al_2O_3$	8,2
Pt/SZ(Cl)/A2	76 $t-ZrO_2$	9,1	67 $t-ZrO_2$	8,4
	24 $\gamma-Al_2O_3$	8,1	33 $\gamma-Al_2O_3$	8,2
Pt/SZ(SO_4)/A2	80 $t-ZrO_2$	8,2	64 $t-ZrO_2$	10,3
	20 $\gamma-Al_2O_3$	8,2	36 $\gamma-Al_2O_3$	8,2

У катализаторов, полученных термолизом разных солей циркония в порах оксида алюминия, наблюдаются близкие показатели по текстурным характеристикам: удельная поверхность катализаторов в диапазоне 116-140 $м^2/г$, объем пор 0,36-0,45 $см^3/г$.

Фазовый состав катализаторов (табл. 2.18) характеризуется присутствием тетрагональной модификации ZrO_2 и фазы носителя $\gamma-Al_2O_3$. Для проведения количественного РФА анализа

была приготовлена серия смесей с разным соотношением ZrO_2/Al_2O_3 и построены калибровочные графики. В исследуемых образцах с использованием этих графиков было установлено, что количество ZrO_2 находится в диапазоне 65-80 % для $t-ZrO_2$ и 20-35 % для $\gamma-Al_2O_3$. Размер кристаллитов $t-ZrO_2$ составляет 8-12 нм. При сопоставлении данных фазового анализа образцов, нанесенных на оксид кремния и оксид алюминия, можем заметить, что в случае использования $\gamma-Al_2O_3$ в катализаторе формируется только тетрагональная фаза диоксида циркония, тогда как в случае SiO_2 - смесь тетрагональной и моноклинной фаз.

Из дифрактограмм образцов, приведенных на рисунке 2.24, видно, что наибольшая кристалличность фазы ZrO_2 в готовом катализаторе наблюдается у образца, пропитанного раствором оксихлорида циркония, при этом размер кристаллитов тетрагональной фазы ZrO_2 составил 8,4 нм. Размер кристаллитов $t-ZrO_2$ у образца из сульфата циркония – 10,3 нм, из оксинитрата – 11,7 нм.

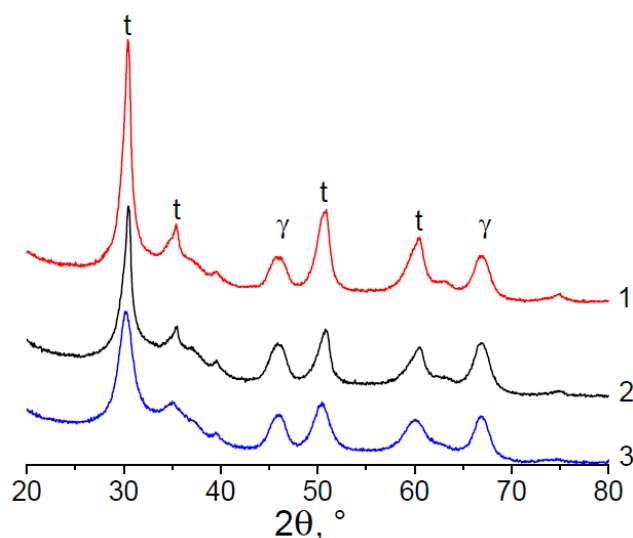


Рисунок 2.24 – Дифрактограммы готовых катализаторов, полученных разложением солей циркония в порах Al_2O_3 при использовании в качестве предшественников солей $ZrO(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$, $Zr(SO_4)_2$: 1 – Pt/SZ(Cl)/A2; 2 – Pt/SZ(NO_3)/A2; 3 – Pt/SZ(SO_4)/A2; t – тетрагональная фаза ZrO_2 , γ – $\gamma-Al_2O_3$

Изомеризация гексана

Результаты каталитических испытаний данной серии образцов приведены на рисунке 2.25.

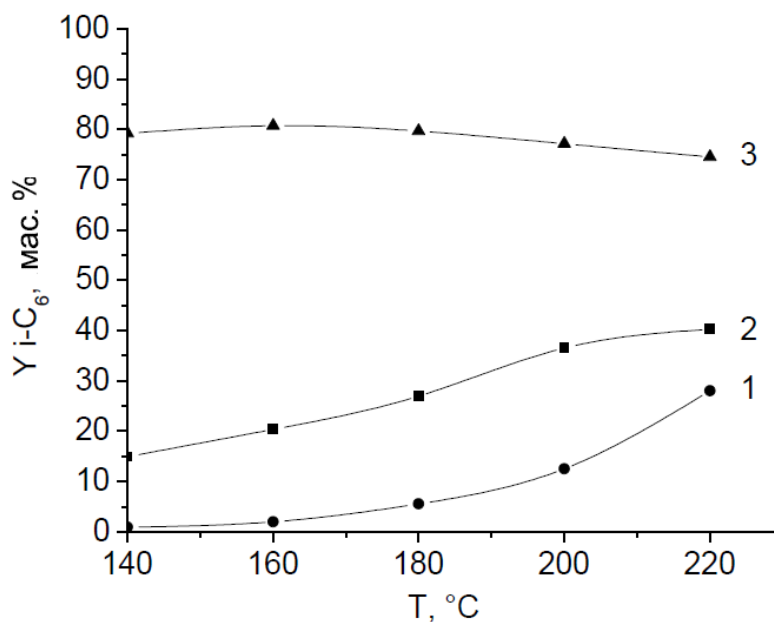


Рисунок 2.25 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных разложением солей циркония в порах Al_2O_3 из разных предшественников диоксида циркония: 1 – Pt/SZ(Cl)/A2; 2 – Pt/SZ(NO_3)/A2; 3 – Pt/SZ(SO_4)/A2. ($P = 1,5 \text{ МПа}$; $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{н-С}_6 = 3 \text{ (мол.)}$)

Наиболее активным оказался катализатор, приготовленный разложением сульфата циркония, выход суммы изомеров на нем достигает 75-80 мас.% во всем интервале температур. Менее активен катализатор, полученный из оксинитрата циркония, в его присутствии выход суммы изомеров с ростом температуры увеличивается с 15 до 40 мас.%. Образец, полученный из оксихлорида, наименее активен: выходы суммы изомеров в низкотемпературной области не превышает 5 мас.%, и только при температурах $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ начинает расти и достигает 25 мас.% при 220°C .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбор в качестве предшественника активного компонента соли $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ имеет ряд преимуществ:

- катализаторы показывают высокую активность, выход изомеров гексана составляет 78-80 мас.%;
- высокая активность сохраняется в температурном интервале $140\text{-}220^\circ\text{C}$, оптимальном для изомеризации;
- сульфат-ионы вносятся вместе с исходной солью.

2.4.3 Получение нанесенных Pt/SO₄-ZrO₂/Al₂O₃ катализаторов одно-, дву- и трехкратными пропитками пористой матрицы Al₂O₃ раствором Zr(SO₄)₂

Для исследования влияния числа пропиток носителя оксида алюминия на каталитические свойства были приготовлены две серии образцов. Первая серия образцов была приготовлена на промышленном оксиде алюминия марки А-64 (А1), вторая серия - на оксиде алюминия лабораторной формовки А2. Количество активного компонента в матрице носителя варьировали количеством пропиток насыщенным раствором соли циркония. Характеристика катализаторов и содержание активного компонента в них приведены в таблице 2.19.

Таблица 2.19 – Влияние числа пропиток носителя на химический состав катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах Al₂O₃

Индекс	Носитель	Число пропиток	Содержание, мас.%			SO ₄ /ZrO ₂
			ZrO ₂	SO ₄ ²⁻	Pt	
Pt/SZ/A1-1	А1	1	17	6,7	0,3	0,39
Pt/SZ/A1-2		2	26	12	0,3	0,46
Pt/SZ/A2-1	А2	1	15	4,6	0,29	0,31
Pt/SZ/A2-2		2	23	8,2	0,24	0,35
Pt/SZ/A2-3		3	33	7,1	0,2	0,22

С увеличением числа пропиток содержание ZrO₂ в нанесенных катализаторах увеличивается. После первой пропитки содержание ZrO₂ в носителях А1 и А2 почти одинаковое, после второй пропитки эти количества увеличиваются до 23 и 26 мас.%, то есть при одинаковом числе пропиток содержание диоксида циркония больше в носителе с большим объемом пор.

Аналогичная зависимость наблюдается и для сульфатных групп, концентрация которых в образцах на основе носителя оксида алюминия А1 в 1,5 раза выше по сравнению с А2.

Следует отметить, что конечное содержание сульфат-ионов при использовании в качестве носителя Al₂O₃ существенно (в два раза) выше по сравнению с матрицей SiO₂. Известно, что при взаимодействии серной кислоты с оксидом алюминия образуются соединения типа Al₂(SO₄)₃ [34, 209]. По-видимому, это может обуславливать более прочную фиксацию SO₄²⁻-групп и их высокое содержание для алюмооксидных систем.

Данные рентгенофазового анализа и дифрактограммы катализаторов на носителях A1 и A2 приведены в таблице 2.20 и на рисунке 2.26.

Таблица 2.20 – Влияние числа пропиток носителя на фазовый состав катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония и в порах Al_2O_3

A1			A2		
Индекс	Фаза	ОКР, нм	Индекс	Фаза	ОКР, нм
Pt/SZ/A1-1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$ $m\text{-ZrO}_2$	7,6 7,0 8,9	Pt/SZ/A2-1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,9
Pt/SZ/A1-2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	7,4 8,7 7,1	Pt/SZ/A2-2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$	4,4 3,8
–	–	–	Pt/SZ/A2-3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$	3,8 3,9

После однократной пропитки и прокаливании катализатора на оксиде алюминия A1 (рис. 2.26а) формируется тетрагональная и моноклинная фазы ZrO_2 . Обнаруживается также фаза носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После двукратной пропитки размеры ОКР тетрагональной фазы ZrO_2 увеличиваются, а также появляется фаза сульфата алюминия (AS) (рис. 2.26а).

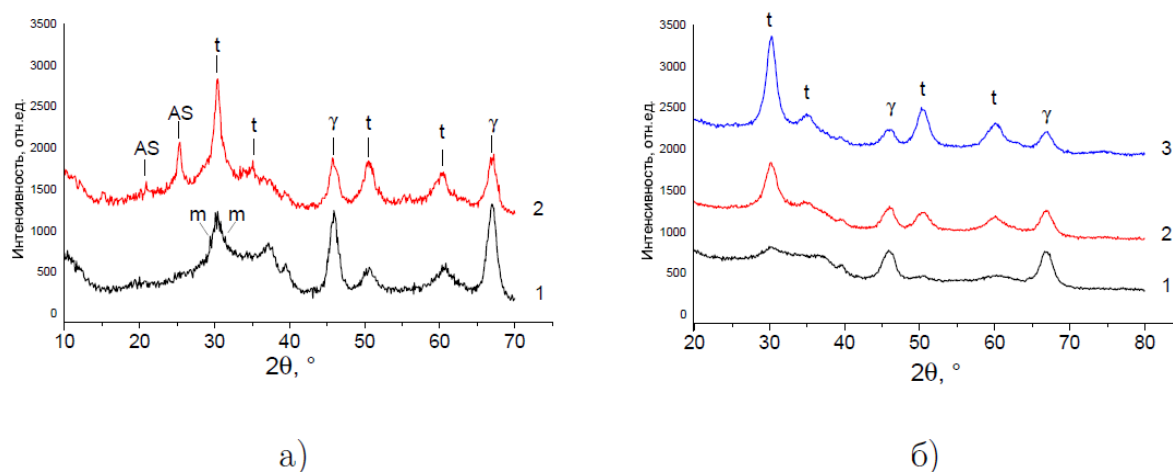


Рисунок 2.26 – Дифрактограммы катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах Al_2O_3 при разном числе пропиток носителя: а) A1; б) A2. 1, 2, 3 – число пропиток; t – тетрагональная фаза ZrO_2 , m – моноклинная фаза ZrO_2 , γ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AS – сульфат алюминия

При рассмотрении фазового состава образцов, нанесенных на оксид алюминия А2 (рисунок 2.26б) после однократной пропитки, на дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие фазе носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отсутствие фазы диоксида циркония указывает на его высокодисперсное состояние (с размером частиц менее 3,0 нм – предел обнаружения для метода РФА). После второй пропитки обнаруживается *t*-фаза диоксида циркония с размером ОКР 3,8 нм. Фаза сульфата алюминия в этом образце не обнаруживается. Трехкратная пропитка А2 также не приводит к формированию сульфата алюминия, в образце кристалличность фазы *t*- ZrO_2 повышается, размер ОКР составляет 3,9 нм.

Важно отметить, что после трехкратной пропитки оксида кремния, формируется неактивная моноклинная модификация ZrO_2 (рис. 2.11). На оксиде алюминия формирование *m*- ZrO_2 не наблюдается, что может быть связано с двумя факторами: во-первых, с количеством оставшихся в носителе сульфат-ионов, являющихся стабилизаторами тетрагональной фазы диоксида циркония. Вторым важным фактором является то, что сам оксид алюминия является компонентом, который стабилизирует *t*- ZrO_2 . Данное свойство проявляется при добавлении в гидроксид циркония гидроксида алюминия для приготовления массивных сульфатциркониевых катализаторов.

Изомеризация гексана

На рисунке 2.27 (а) представлена зависимость выхода суммы изомеров гексана от температуры на SZ катализаторах, нанесенных на оксиды алюминия А1 и А2 с различным числом пропиток.

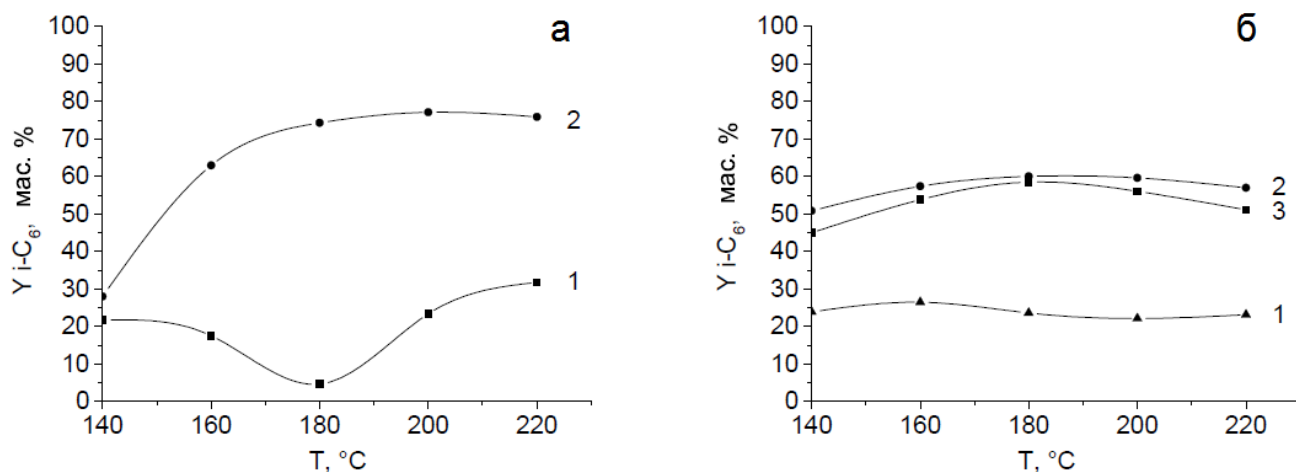


Рисунок 2.27 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных разложением сульфата циркония в порах Al_2O_3 с разным числом пропиток. а) - А1;

б) - А2. 1, 2, 3 - число пропиток. Условия испытания: $P = 1,5 \text{ МПа}$; $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 3$

(мол.)

Можно заметить, что кривые для однопропиточного образца на носителе А1 схожи с кривыми образцов на оксиде кремния. При температуре реакции $> 160^\circ\text{C}$ активность снижается, по всей видимости, в результате образования коксовых отложений, блокирующих активные центры. При увеличении температуры до 200°C активность восстанавливается в результате гидрирования предшественников кокса и регенерации активных центров. Каталитическая активность образца после второй пропитки носителя А1 увеличивается больше, чем в два раза. Выход суммы изомеров гексана достигает 77 мас.% при 200°C и по этому показателю становится сопоставим с массивными SZ катализаторами. Такое увеличение активности, отчасти, может быть обусловлено вкладом фазы сульфата алюминия в суммарную активность.

На рисунке 2.27 (б) представлены выходы суммы изомеров гексана на SZ катализаторе, нанесенном на оксид алюминия А2. Образец с однократной пропиткой проявляет активность, сопоставимую с катализатором приготовленным однократной пропиткой носителя А1, что говорит в пользу предположения о нахождении диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ в кристаллическом высокодисперсном состоянии. Также можно отметить, что в низкотемпературной области $160\text{-}180^\circ\text{C}$ на этом образце не наблюдается спада активности, в отличие от образца на А1. Выход суммы изомеров во всем интервале температур составляет 22-25 мас.%

После второй пропитки выход суммы изомеров гексана увеличивается почти в два раза и составляет 45-57 мас.%. Близкую активность проявляет и образец с трехкратной пропиткой носителя. Несмотря на увеличение содержания ZrO_2 до 32,6 мас.% при трехкратной пропитке, выход суммы изомеров остается практически на том же уровне. Таким образом, вторая пропитка оксида алюминия раствором $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ существенно увеличивает активность катализаторов. При третьей пропитке значимых изменений активности не обнаруживается, что скорее всего, связано с достижением оптимального уровня содержания диоксида циркония в катализаторе, и дальнейшее просто физическое увеличение содержания активного компонента не оказывает влияния на выход целевых продуктов.

Следует отметить различие активностей образцов, полученных двукратной пропиткой носителей А1 и А2. При температуре 140°C более активен образец А2, выход суммы изомеров в его присутствии достигает 45 мас.%. На катализаторе на основе А1 выход изомеров составляет 26 мас.%. Однако при более высоких температурах выход суммы изомеров гексана на образце А1 резко возрастает (до 60-75 мас.%), в то время как на А2 активность остается приблизительно на одном уровне (50-55 мас.%). Такое поведение можно объяснить различным содержанием сульфат-ионов (12 мас.% в Pt/SZ/A1-2 и 8,2 мас.% в Pt/SZ/A2-2) и разницей значений удельной величины, выраженной соотношением SO_4/ZrO_2 в А1 0,46 против 0,35 (табл. 2.19). Также вклад вносит появление фазы сульфата алюминия, обладающего сильными кислотными свойствами, в образце Pt/SZ/A1-2.

2.4.4 Влияние температуры прокаливания $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для исследования влияния температуры прокаливания на каталитические свойства нанесенных на Al_2O_3 сульфатциркониевых катализаторов была приготовлена серия образцов с температурами прокаливания (после двукратной пропитки носителя лабораторной формовки А2) 700, 750 и 800°C. Химический состав полученных образцов приведен в таблице 2.21.

Таблица 2.21 – Влияние температуры прокаливания на химический состав катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония в порах Al_2O_3

Индекс	Т, °С	Число пропиток	Содержание, мас.%			SO_4/ZrO_2
			ZrO_2	SO_4^{2-}	Pt	
Pt/SZ/A2-2-700	700	2	21,7	12,7	0,20	0,56
Pt/SZ/A2-2-750	750	2	23,4	8,2	0,24	0,35
Pt/SZ/A2-2-800	800	2	23,5	8,1	0,25	0,34

С увеличением температуры прокаливания содержание SO_4^{2-} -ионов уменьшается с 12,7 % до 8,1 мас.%. Следует отметить, что остаточное содержание сульфат-ионов в образце на А2 после прокаливания при 800°C намного больше, чем в образце на SiO_2 (1 мас.%) при той же температуре (табл. 2.11). Это еще раз подтверждает, что SO_4^{2-} -ионы сильнее взаимодействуют с диоксидом циркония и оксидом алюминия при использовании в качестве носителя оксида алюминия.

Фазовый состав катализаторов после различных температур прокаливания приведен в таблице 2.22. По данным РФА в образцах наблюдается тетрагональная фаза ZrO_2 и фаза носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура прокаливания влияет на степень кристалличности и размер ОКР $t\text{-ZrO}_2$, в интервале температур 700-800°C размер кристаллитов изменяется от 3,0 до 3,9 нм.

Таблица 2.22 – Влияние температуры прокаливания на фазовый состав катализаторов, приготовленных термолизом сульфата циркония и в порах Al_2O_3

Индекс	Температура, °C	Фаза	ОКР, нм
Pt/SZ/A2-2-700	700	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$	4,2 3,0
Pt/SZ/A2-2-750	750	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$	4,4 3,8
Pt/SZ/A2-2-800	800	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $t\text{-ZrO}_2$	4,8 3,3

Изомеризация гексана

Выходы суммы изомеров гексана на катализаторах с разной температурой прокаливания показаны на рисунке 2.28.

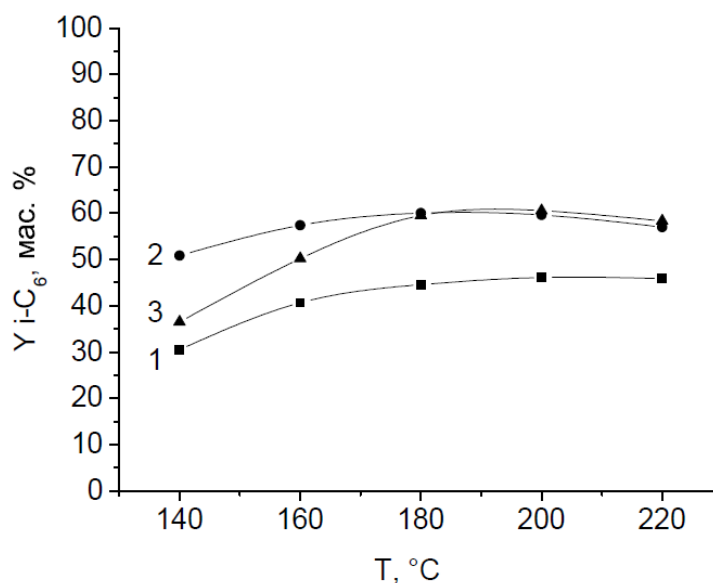


Рисунок 2.28 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных осаждением сульфата циркония в порах Al_2O_3 с разными температурами прокаливания: 1-700⁰, 2-750⁰, 3-800⁰ (P = 1,5 МПа; ОСПС = 1 ч⁻¹; H₂/н-С₆ = 3 (мол.))

Несмотря на более высокую дисперсность $t\text{-ZrO}_2$ и более высокое содержание сульфат-ионов, образец, прокаленный при 700°C, показывает самые низкие показатели, выход суммы изомеров гексана составляет 30-42 мас.%. Образец, прокаленный при 800°C, имеет близкий химический и фазовый состав к образцу, прокаленному при 750°C, тем не менее показывает более низкие выходы изомеров гексана в низкотемпературной области 140-160°C. За

активность катализатора в низкотемпературной области изомеризации несут ответственность наиболее сильные кислотные центры сульфатированного диоксида циркония. Видимо, прокаливание при 800°C оказывает влияние именно на уменьшение содержания этих сильных кислотных центров в первую очередь, что сказывается на выходе суммы изомеров гексана на катализаторе, прокаленном при 800°C.

Таким образом, оптимальной для получения наибольшего выхода изомеров гексана является температура прокаливания нанесенного сульфатированного диоксида циркония 750°C.

2.4.5 Сульфатирование катализатора после нанесения Pt

В результате воздействия высоких температур на стадиях приготовления сульфатциркониевых катализаторов остаточное содержание сульфат-иона может изменяться в сторону уменьшения при терморазложении предшественников. С целью снижения потери ионов-модификаторов были исследованы стадии дополнительного внесения сульфата в состав катализатора после пропитки платиной.

Для определения оптимальных условий внесения дополнительных сульфат-ионов на стадии сульфатирования после нанесения Pt была приготовлена серия катализаторов на оксиде алюминия производства фирмы Sasol, обозначенного А3. Приготовление катализатора проводили по методике, описанной в п. 6.1.3. После нанесения Pt и прокаливания в токе воздуха проводили дополнительное сульфатирование раствором серной кислоты с различной нормальностью 1н÷4н. После дополнительного сульфатирования образцы прокаливали в токе воздуха при температуре 500°C. Химический состав образцов приведен в таблице 2.23.

Таблица 2.23 – Влияние концентрации серной кислоты на стадии дополнительного сульфатирования на химический состав катализаторов, нанесенных на Al₂O₃

Индекс	H ₂ SO ₄	Содержание, мас. %			SO ₄ /ZrO ₂
		ZrO ₂	SO ₄ ²⁻	Pt	
Pt/SZ/A3 1н	1н	22,7	8,7	0,29	0,38
Pt/SZ/A3 2н	2н	23,8	9,9	0,3	0,42
Pt/SZ/A3 3н	3н	22,3	10,2	0,27	0,46
Pt/SZ/A3 4н	4н	21,6	12,4	0,22	0,57

Из представленных в таблице данных можно видеть, что с увеличением концентрации серной кислоты, количество закрепленных сульфат-ионов в катализаторе также увеличивается с 8,7 до 12,4 мас. %.

Изомеризация гексана

Результаты изомеризации гексана показаны на рисунке 2.29. Видно, что выход изомеров увеличивается до 65-75 мас. % при увеличении содержания сульфат-ионов от 8,7 (1н.) до 9,9 мас. % (2н.). Далее, с повышением содержания сульфат ионов, активность катализаторов падает, а при содержании сульфат-ионов 12,4 мас. % катализатор становится неактивным. Такое резкое изменение свойств катализатора при незначительном изменении содержания сульфат-ионов, говорит о том, что на активность катализатора влияет качественное изменение центров, которое зависит от концентрации серной кислоты при дополнительном сульфатировании.

Таким образом, можно сделать вывод, что существует предельное насыщение сульфат-группами поверхности, при котором активность катализатора оказывается максимальной. При дальнейшем повышении концентрации SO_4^{2-} происходит снижение активности, в том числе и за счет отравления платины соединениями серы (главным образом, сероводородом).

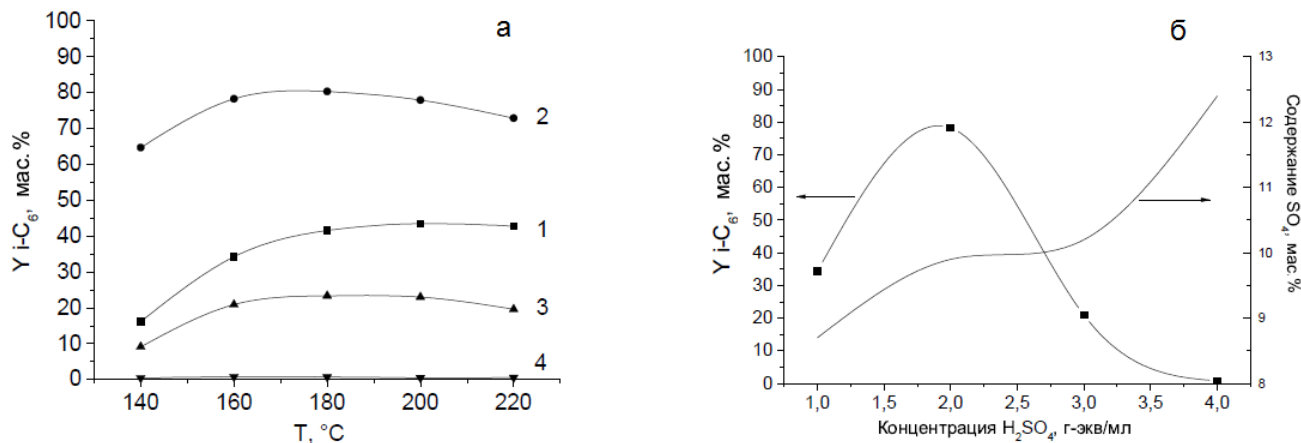


Рисунок 2.29 – Влияние температуры на выход суммы изомеров гексана на катализаторах, приготовленных разложением сульфата циркония в порах Al_2O_3 (а). 1 - Pt/SZ/A3_1н; 2 - Pt/SZ/A3_2н; 3 - Pt/SZ/A3_3н; 4 - Pt/SZ/A3_4н (см. табл. 2.23). ($P = 1,5$ МПа; ОСПС = 1 ч^{-1} ; $\text{H}_2/\text{H}-\text{C}_6 = 3$ (моль)). Влияние концентрации серной кислоты на стадии сульфатирования после нанесения Pt на выход суммы изомеров гексана при $T = 160^\circ\text{C}$ (б)

2.4.6 Исследование эффектов модифицирования нанесенных SO_4/ZrO_2 катализаторов добавками Sn, Fe и Mn в реакции изомеризации гексана

Приготовление катализаторов

В качестве носителя использовали оксид алюминия, приготовленный из порошка гидроксида алюминия фирмы Sasol и прокаленный при 600°C . Катализатор без добавок готовили двойной пропиткой оксида алюминия сульфатом циркония с последующим нанесением платины. Между пропитками и перед нанесением платины катализаторы прокаливали при 750°C . Платину в количестве 0,3 мас.% наносили из раствора гексахлороплатиновой кислоты, после сушки катализаторы прокаливали в токе воздуха при температуре 500°C .

Модифицирование катализаторов добавками Sn, Fe и Mn проводили в 2 сериях: первая серия – нанесение на оксид алюминия, вторая серия – внесение в гидроксид алюминия. При исследовании влияния предшественника модификатора для каждого способа введения были определены предшественники для Sn, Fe и Mn, при использовании которых достигаются максимальные каталитические показатели.

В первой серии катализаторов модифицирование Sn, Fe и Mn проводили на стадии формирования носителя и вносили соединения олова, железа и марганца в гидроксид алюминия. В качестве предшественников использовали гидроксид олова (IV), гидроксид железа (II) и сульфат марганца (II). Модификаторы вносили в количестве 0,5 мас.% от массы носителя Al_2O_3 .

Во второй серии катализаторов соединения Sn, Fe и Mn наносили на прокаленный оксид алюминия из растворов солей сульфата олова (IV), хлорида железа (III) и сульфата марганца (II) в количестве 0,5 мас.%.

Химический состав нанесенных катализаторов приведен в таблице 2.24. Содержание активных компонентов в нанесенных катализаторах варьируется: диоксида циркония от 25,8 до 37,0 мас.%, сульфат-иона от 2,2 до 9,6 мас.%. Образцы, модифицированные Mn, отличаются низким содержанием сульфат-ионов 2,2-3,7 мас.%, что, по-видимому, связано с более быстрым восстановлением сульфат-ионов в процессе высокотемпературного прокаливания при 750°C .

Содержание Sn, Fe и Mn в образцах ниже расчетного, что связано переходом катионов металлов в пропиточный раствор в процессе нанесения активного компонента на оксид алюминия, что подтверждается окрашиванием пропиточного раствора и химическим анализом.

Текстульные характеристики носителей модифицированных оловом, железом и марганцем, а также катализаторов на их основе приведены в таблице 2.25. Можно отметить, что введение

модификатора в гидроксид алюминия приводит к увеличению удельной поверхности оксида алюминия с 211 до 220-240 м²/г. Нанесение на оксид алюминия сульфата олова приводит также к незначительности росту удельной поверхности до 224 м²/г, а нанесение солей железа и марганца, наоборот, приводят к уменьшению удельной поверхности до 189-191 м²/г.

Таблица 2.24 – Химический состав катализаторов Pt-SZ/Al₂O₃

Способ введения	Предшественник	Содержание, мас. %				
		ZrO ₂	SO ₄	Me*	Pt	Al ₂ O ₃
Без модификатора	-	30,0	9,3	-	0,3	60,4
пропитка γ-Al ₂ O ₃	Sn(SO ₄) ₂	35,7	5,8	0,14	0,3	57,7
	FeCl ₃	37,0	9,3	0,17	0,3	53,2
	MnSO ₄	34,5	2,2	0,13	0,3	62,9
в гидроксид алюминия	Sn(OH) ₄	25,8	9,6	0,20	0,3	63,8
	Fe(OH) ₂	36,4	9,3	0,15	0,3	53,9
	MnSO ₄	35,4	3,7	0,21	0,3	60,4
*Me – Sn, Fe, Mn						

Таблица 2.25 – Текстульные характеристики носителей Al₂O₃(Sn) и катализаторов Pt-SZ/Al₂O₃(Sn) с разными предшественниками олова

Способ введения	Предшественник	Суд, м ² /г		Vпор, см ³ /г	
		Носитель	Катализатор	носитель	катализатор
Без	-	211	120	0,57	0,27
пропитка γ-Al ₂ O ₃	Sn(SO ₄) ₂	224	150	0,50	0,36
	FeCl ₃	189	112	0,63	0,31
	MnSO ₄	191	131	0,56	0,32
в гидроксид алюминия	Sn(OH) ₄	221	149	0,56	0,34
	Fe(OH) ₂	240	127	0,54	0,28
	MnSO ₄	220	113	0,62	0,29

В образце сравнения в результате пропитки оксида алюминия сульфатом циркония удельная поверхность катализатора уменьшается от 211 до 120 м²/г, а объем пор от 0,57 до 0,27 см³/г. В образцах на основе модифицированных носителей также происходит пропорциональное уменьшение удельной поверхности, при этом наибольшие значения

удельной поверхности наблюдаются в катализаторах, модифицированных оловом – 149-150 м²/г.

Фазовый состав модифицированных катализаторов

Дифрактограммы образцов приведены на рис. 2.30. В нанесенных сульфатциркониевых катализаторах после высокотемпературной обработки 750°C формируется тетрагональная фаза диоксида циркония при сохранении фазы носителя гамма-оксида алюминия. Фазы соединений олова, железа и марганца не наблюдаются, что говорит о высокодисперсном распределении добавок в катализаторе независимо от способа введения.

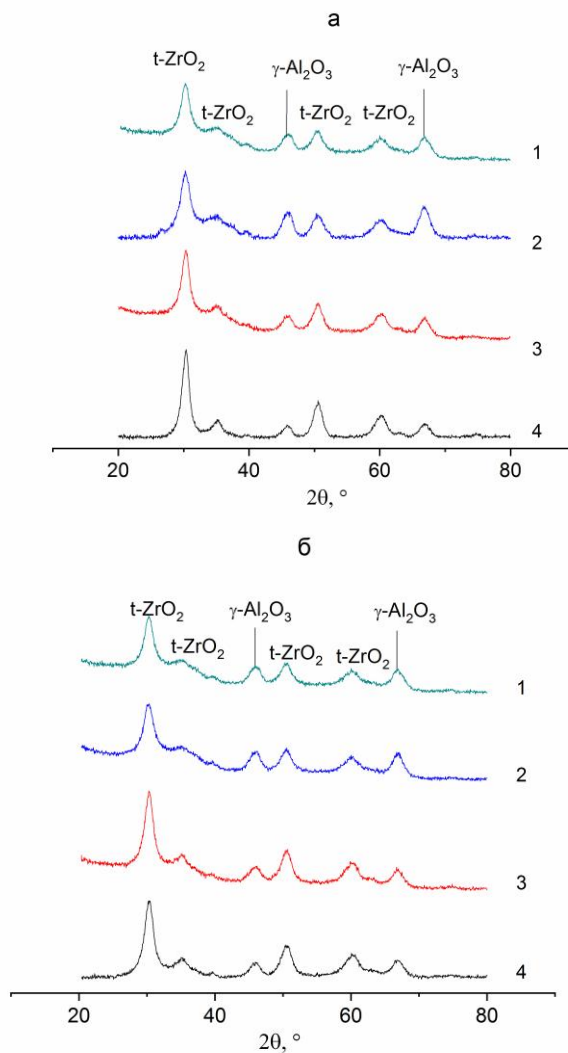


Рисунок 2.30 – Дифрактограммы SZ/Al₂O₃ катализаторов модифицированных Sn, Fe и Mn, (a) – введение в гидроксид алюминия: 1 – без, 2 – Sn(OH)₄, 3 – Fe(OH)₂, 4 – MnSO₄; (b) – нанесение на оксид алюминия: 1 – без, 2 – SnSO₄, 3 – FeCl₃, 4 – MnSO₄

Состав фаз и размер частиц (ОКР) приведены в таблице 2.26. Размеры первичных частиц, рассчитанные по формуле Дебая-Шеррера, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют 4,6-8,2 нм, а для $t\text{-ZrO}_2$ 3,2-

8,4 нм. В образцах, модифицированных марганцем, с наименьшим содержанием сульфат-ионов (2,2 и 3,7 мас.%, табл. 2.26) по профилю дифрактограмм (рис. 2.30) и по расчету ОКР (табл. 2.26) наблюдается наибольшая кристалличность тетрагональной фазы диоксида циркония и наибольший размер кристаллитов (8,3 и 8,4 нм).

Как известно, с уменьшением содержания сульфат-иона наблюдается увеличение размера ОКР тетрагональной фазы диоксида циркония [269, 270]. Для образца с самым высоким содержанием сульфат-ионов (9,6 мас.%, табл. 2.24), модифицированного Sn(OH)₄, внесенным в гидроксид алюминия, размер первичных частиц *t*-ZrO₂ наименьший и составляет 3,2 нм.

Таблица 2.26 – Фазовый состав и размер частиц нанесенных сульфатциркониевых катализаторов Pt-SZ/Al₂O₃(Sn) с разными предшественниками олова

Способ введения	Предшественник	Фазовый состав, ОКР, нм		
		γ -Al ₂ O ₃	<i>t</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂
Без олова	-	5,8	5,3	отс
пропитка γ -Al ₂ O ₃	Sn(SO ₄) ₂	5,1	5,5	отс
	FeCl ₃	4,9	5,4	отс
	MnSO ₄	8,1	8,3	отс
в гидроксид алюминия	Sn(OH) ₄	5,0	3,2	отс
	Fe(OH) ₂	4,8	5,5	отс
	MnSO ₄	8,2	8,4	отс

Кислотные свойства модифицированных катализаторов

Для определения кислотных свойств нанесенных сульфатциркониевых катализаторов использовали ИК спектроскопию адсорбированного пиридина. ИК спектры катализаторов приведены на рис. 2.31. Полоса 1400 см⁻¹ принадлежит сульфат-иону. Видно, что в катализаторе, модифицированном марганцем, интенсивность полосы наименьшая, что связано с наименьшим содержанием сульфат-ионов в катализаторе. На рис. 2.32 представлены ИК спектры адсорбированного пиридина. Полосы 1450 см⁻¹ принадлежит Льюисовским кислотным центрам, а по полосам 1611 и 1621 см⁻¹ появляется возможность определить отдельный вклад катионов алюминия и циркония, соответственно. Полоса 1540 см⁻¹ принадлежит кислотным центрам Бренстеда. Расчет содержания Льюисовских (ЛКЦ) и Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) приведен в таблице 2.27. В образце сравнения без добавок содержание БКЦ составляет 41 мкмоль/г, а ЛКЦ 55 мкмоль/г.

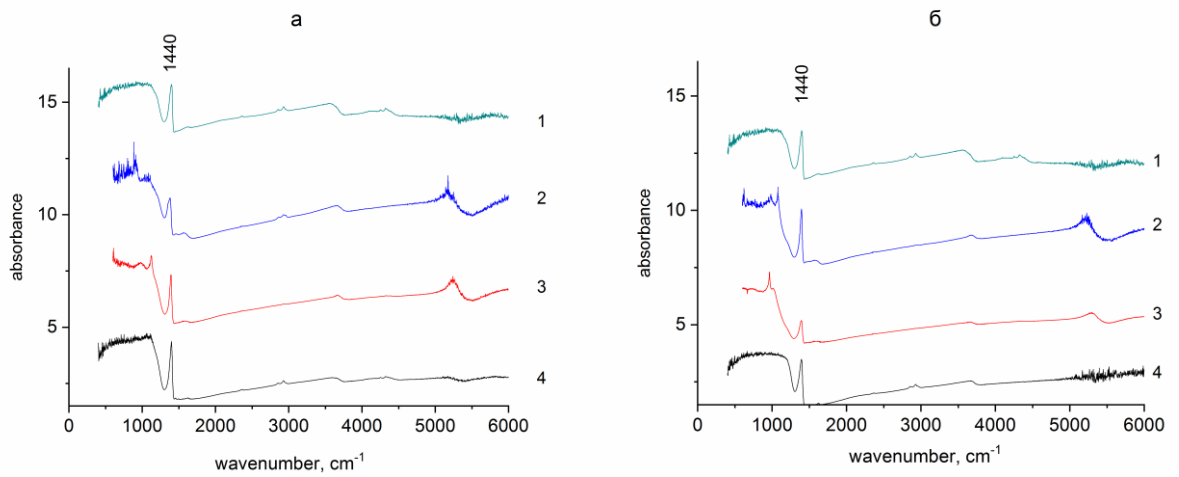


Рисунок 2.31 – ИК-спектры нанесенных SZ/Al_2O_3 катализаторов с введением Sn, Fe, Mn: (а) – в гидроксид алюминия: 1 – без, 2 – $MnSO_4$, 3 – $Fe(OH)_2$, 4 – $Sn(OH)_4$; (б) – нанесение на оксид алюминия: 1 – без, 2 – $MnSO_4$, 3 – $FeCl_3$, 4 – $SnSO_4$

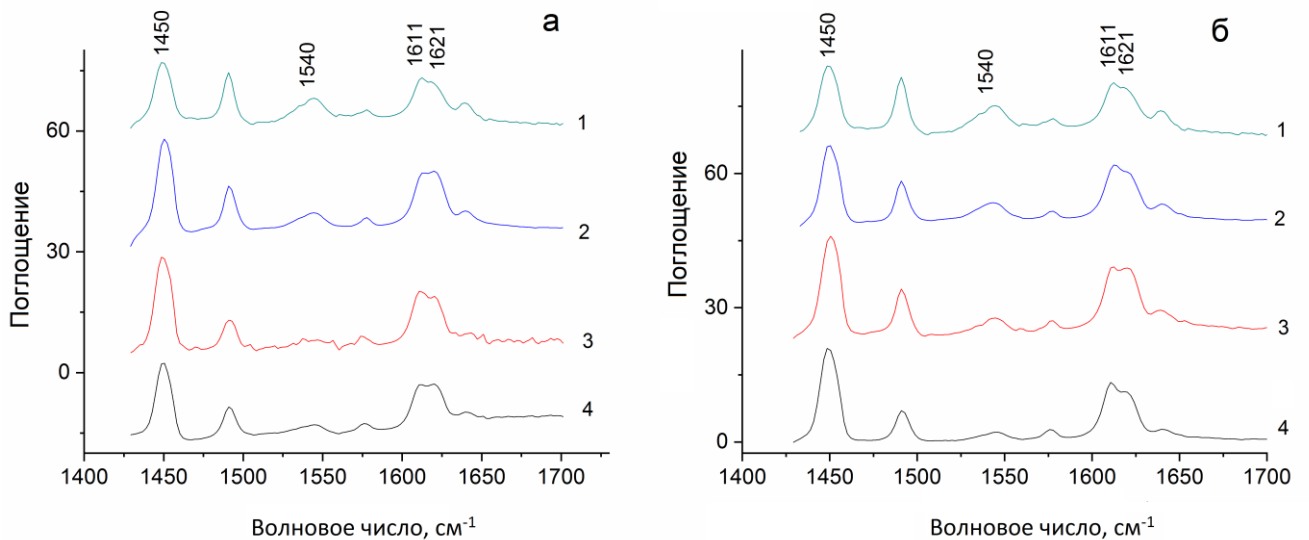


Рисунок 2.32 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на нанесенных SZ/Al_2O_3 катализаторах с введением Sn, Fe, Mn: (а) – в гидроксид алюминия: 1 – без, 2 – $Sn(OH)_4$, 3 – $Fe(OH)_2$, 4 – $MnSO_4$; (б) – нанесение на оксид алюминия: 1 – без, 2 – $SnSO_4$, 3 – $FeCl_3$, 4 – $MnSO_4$

Таблица 2.27 – Кислотные свойства катализаторов Pt-SZ/Al₂O₃ по данным ИК спектроскопии адсорбированного пиридина

Способ введения Sn	Предшественник Sn	Содержание, мкмоль/г				Полоса LAS, см ⁻¹	LAS /BAS	LAS +BAS
		БКЦ	ЛКЦ	Zr ⁴⁺	Al ³⁺			
Без Sn	-	41	55	22	33	1450	1,3	96
пропитка γ-Al ₂ O ₃	Sn(SO ₄) ₂	34	61	32	29	1450	1,8	95
	FeCl ₃	23	83	35	48	1451	3,6	106
	MnSO ₄	10	77	39	38	1450	7,7	87
в гидроксид алюминия	Sn(OH) ₄	36	79	33	46	1451	2,2	115
	Fe(OH) ₂	24	91	52	39	1450	3,8	115
	MnSO ₄	24	73	30	43	1450	3,0	97

В первой серии катализаторов с нанесением модификатора на оксид алюминия наблюдается уменьшение количества кислотных центров Бренстеда от 41 до 10-34 мкмоль/г, и увеличение количества центров Льюиса от 55 до 61-83 мкмоль/г. К показателям образца сравнения наиболее близки значения показателей образца с нанесением сульфата олова на оксид алюминия, общее число кислотных центров почти не изменяется, происходит лишь перераспределение в сторону увеличения ЛКЦ и уменьшения БКЦ, соотношение ЛКЦ/БКЦ увеличивается до 1,8. В образце, модифицированном сульфатом марганца, наименьшее общее содержание кислотных центров, а соотношение ЛКЦ/БКЦ наибольшее. Содержание БКЦ составляет 10 мкмоль/г, а ЛКЦ – 77 мкмоль/г. Согласно данным химического анализа (табл. 2.24) в данном образце наименьшее содержание сульфат-ионов (2,2 мас.%), что по-видимому и оказывает значительное влияние на снижение концентрации БКЦ. Во второй серии катализаторов с внесением модификатора в гидроксид алюминия также наблюдается тенденция уменьшения количества БКЦ и увеличение количества ЛКЦ.

Добавки олова в меньшей степени приводят к снижению концентрации БКЦ, благодаря чему в них соотношение ЛКЦ/БКЦ близко к образцу сравнения. Добавки железа и марганца приводят к более резкому изменению распределения кислотных центров в сторону увеличения вклада ЛКЦ.

Изомеризация гексана на модифицированных катализаторах

Результаты каталитических испытаний приведены в таблице 2.28. Для сравнения приведены показатели конверсии, селективности и выход продуктов изомеризации гексана при

температуре 140°C. Для всех катализаторов при этой температуре получены наилучшие показатели.

При рассмотрении показателей образца сравнения и катализатора с нанесением сульфата олова на Al_2O_3 видно, что они обладают более низкой активностью, выраженной конверсией 63-65 %, выходом разветвленных диметилзамещенных изомеров гексана 14-19 мас.% и глубиной изомеризации, характеризуемой соотношением суммы диметилзамещенных изомеров к сумме гексанов, 14-21 %. Из таблицы 2.27 по данным ИК спектроскопии в данных образцах общее количество кислотных центров находится на уровне 96-97 мкмоль/г, а соотношение центров Бренстеда и Льюиса 1,3-1,8.

Активность катализаторов с введением модификатора в гидроксид алюминия и нанесением железа и марганца на оксид алюминия существенно увеличивается – конверсия достигает 85-87 % при селективности 94-99 %. Выход изомеров гексана и суммы диметилзамещенных изомеров составляет 82-85 мас.% и 30-32 мас.%, соответственно, а глубина изомеризации 31-33 %. По данным ИК спектроскопии кислотность образцов в этой группе изменяется сложным образом: число центров Бренстеда сокращается в 1,5-4 раза, одновременно в 1,5-1,8 раза увеличивается число центров Льюиса. Таким образом, соотношение ЛКЦ/БКЦ для данных образцов (2,2-7,7) значительно отличается от предыдущей группы с образцом сравнения (1,3-1,8) в сторону увеличения вклада в общую кислотность катализаторов кислотных центров Льюиса.

Таблица 2.28 – Конверсия, селективность и выход продуктов изомеризации гексана при температуре $T=140^\circ C$

Способ введения Fe	Предшественник Fe	X, %	S, %	Выход, мас.%			Σ ДМБ*/ ΣC_6
				i-C ₆	Σ ДМБ	ΣC_1-C_4	
Без модиф.	-	65	96	62,3	19,4	2,2	21
пропитка γ - Al_2O_3	$Sn(SO_4)_2$	63	99	62,4	14,1	0,2	14
	$FeCl_3$	86	98	84,7	32,4	1,1	33
	$MnSO_4$	85	98	83,5	30,6	0,9	30
в гидроксид алюминия	$Sn(OH)_2$	87	94	82,2	31,5	3,8	33
	$Fe(OH)_2$	86	98	84,2	31,6	0,9	32
	$MnSO_4$	86	99	84,6	31,1	0,8	31

Как следует из таблиц 2.27 и 2.28, увеличение каталитических показателей выхода суммы изомеров гексана и диметилзамещенных изомеров в реакции изомеризации в результате модифицирования оловом, железом и марганцем объясняется изменением распределения кислотных центров в сторону увеличения количества и вклада центров Льюиса. Эти данные

позволяют заключить, что Бренстедовские центры при их избыточном содержании не способствуют улучшению показателей изомеризации гексана. Увеличение общей кислотности катализаторов, которое происходит за счет увеличения только ЛКЦ при снижении количества БКЦ, позволяет оптимизировать кислотность катализатора и достигнуть существенно более высоких показателей изомеризации гексана.

Заключение к Главе 2

Проведенные исследования по влиянию параметров приготовления на каталитическую активность в реакции изомеризации гексана показали, что лучшие результаты получены с использованием катализаторов, приготовленных пропиткой пористых оксидных носителей солью сульфатом циркония с последующей высокотемпературной прокалкой. Применение сульфата циркония дает преимущества по сравнению с другими солями, например, оксонитратом или оксихлоридом циркония. Из процесса выводится стадия осаждения гидроксида циркония как предшественника активного компонента. Следует отметить высокую чувствительность протекания реакций при осаждении к температуре, рН-среде, времени контактирования компонентов, однородности среды и концентраций участвующих компонентов в реакционном объеме. На катализаторных заводах данную операцию ведут в емкостях с объемами раствором до 10-15 кубических метров. Однородность температурного режима осаждения, достижение быстрого перемешивания вводимых реагентов с выравниванием их концентраций, сведение к минимуму локальных (неоптимальных) концентраций является сложной технологической задачей, трудно управляемой в промышленных реакторах. Другим важным выигрышем является отсутствие стадии отмытки и фильтрации гидроксида циркония на фильтр-прессах с расходом большого количества химически очищенной воды, что вносит дополнительные расходы на оборудование, подготовку и очистку воды.

В результате проведенных исследований можно выделить основные параметры приготовления нанесенных сульфатциркониевых катализаторов. Концентрация пропиточного раствора сульфата циркония должна быть в диапазоне 180-220 мг/л. Это обеспечивает внесение активного вещества на уровне 15-18 мас.% ZrO_2 за одну пропитку пористых матриц SiO_2 . Температуру прокалики композиции $SO_4/ZrO_2/SiO_2$ следует ограничивать величиной 750°C. При данной температуре активная фаза представлена тетрагональной модификацией диоксида циркония. Прокаливание выше 800°C приводит к потере сульфат-ионов, что отрицательно

сказывается на активности.

Варьирование числа пропиток носителя оксида кремния сульфатом циркония является эффективным инструментом увеличения содержания активного компонента ZrO_2 . Вместе с тем следует отметить, что содержание SO_4^{2-} -ионов при этом уменьшается. После третьей пропитки с увеличением содержания диоксида циркония содержание сульфат-ионов падает. В совокупности температура фазового перехода из тетрагональной фазы в моноклинную при формировании зародышей кристаллической фазы значительно снижается и поэтому в образцах заметно возрастает доля моноклинной фазы диоксида циркония. В совокупности каталитическая активность не увеличивается. Поэтому число пропиток следует ограничить двумя пропитками для экономии исходных реагентов.

Предварительное вакуумирование носителя перед пропиткой обеспечивает удаление воздуха из пор. Пропиточный раствор более равномерно и глубоко проникает в поры, что обеспечивает большую однородность распределения активного компонента в объеме зерен носителя. Результатом является существенное в 2-3 раза увеличение активности. Уменьшается растрескивание (треск) носителя при пропитке с увеличением прочности гранул и снижением потерь катализатора в виде крошки и пыли.

Проведенные исследования показали, что сульфатциркониевые катализаторы на оксиде алюминия имеют лучшие показатели в реакции изомеризации гексана. Методом ИК-спектроскопии с использованием молекул CO установлено образование Льюисовских кислотных центров в катализаторах на основе оксида алюминия, близких по силе к кислотным центрам массивных сульфатциркониевых катализаторов.

Активность нанесенных $Pt/SO_4-ZrO_2/Al_2O_3$ катализаторов с введением модификаторов олова, железа и марганца в гидроксид алюминия существенно может быть улучшена – конверсия достигает 85-87 % при селективности 94-99%. Выход изомеров гексана и суммы диметилзамещённых изомеров составляет 82-85 мас.% и 30-32 мас.%, соответственно, а глубина изомеризации – 31-33 %. По данным ИК спектроскопии кислотность образцов в этой группе изменяется сложным образом: число центров Бренстеда сокращается в 1,5-4 раза, одновременно в 1,5-1,8 раза увеличивается число центров Льюиса. Таким образом, соотношение ЛКЦ/БКЦ для данных образцов отличается в сторону увеличения вклада в общую кислотность катализаторов кислотных центров Льюиса.

Глава 3 Изомеризация гептана на Pt(Pd)-содержащих катализаторах на основе WO₃-ZrO₂

3.1 Характеристика современного уровня катализаторов изомеризации на пористых носителях

3.1.1 Изомеризация гептановой фракции – перспективное направление для получения высокооктанового компонента товарных бензинов

В настоящее время экологические требования к товарным бензинам непрерывно ужесточаются. В России действует технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [3]. Данным техническим регламентом устанавливаются требования, согласно которым для бензинов экологического класса 5 вводятся ограничения по содержанию объемной доли ароматических (не более 35 об.%, в том числе бензола не более 1 об.%), олефиновых углеводородов (не более 18 об.%), массовой доли серы (не более 10 мг/кг) и кислорода (не более 2,7 мас.%) при ограниченном давлении насыщенных паров (в летний период – 35–80 кПа, в зимний период – 35–100 кПа).

При этом с 2016 года после введения требований класса 5 исключается применение антидетонаторов, кроме кислородсодержащих соединений (спирты и эфиры). Следует также отметить, что в отличие от нормативов Евро, Российский технический регламент в настоящее время не регулирует октановое число производимых автобензинов, что допускает применение наряду с высокооктановыми марками АИ-95 и АИ-98 низкооктановых – АИ-80 и АИ-92 согласно текущему спросу на внутреннем рынке. Однако существующая тенденция к увеличению спроса определяет постепенный переход преимущественно к маркам АИ-95 и АИ-98 в ближайшие 10–15 лет.

Согласно требованиям Mobile Source Air Toxics (MSATII) содержание бензола в автомобильных бензинах США с января 2011 года не должно превышать 0,62 об.% [271].

Усредненный состав бензинового фонда на НПЗ России по данным за 2018 год приведен в таблице 3.1.

Основными компонентами бензинов Российских НПЗ являются риформат, бензин каталитического крекинга и изомеризат, доля которых в 2018 году составила 44, 29 и 19 мас.%, соответственно (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Усредненный состав бензинового фонда на НПЗ России

Компонент	Количество, млн. т. / год	Доля в бензине, %
Риформат	17,2	43,6
Бензин КК	11,4	29,0
Изомеризат	7,5	19,0
Алкилат	1,9	4,8
МТБЭ	0,8	2,0
Бутаны	0,6	1,6
Итого	39,4	100,0

Для достижения перспективных экологических требований, аналогичных Европе и США (реформулированный бензин), необходимо обеспечить октановое число не менее 95 (ИМ), при этом содержание ароматических углеводородов на уровне не более 35 об.%. По данным Минэнерго России в 2019 году доля бензинов с октановым числом 95⁺ (ИМ) составила 34%, с 92 (ИМ) – 64%, а с 80 (ИМ) – 2%. Среднее октановое число бензинов составило 92,8 (ИМ).

Для снижения доли ароматических углеводородов в риформате, необходим дополнительный источник высокооктановых неароматических компонентов. При этом согласно техническому регламенту, действующему в России, в товарных бензинах не должны содержаться металлсодержащие присадки, такие как тетраэтилсвинец (ТЭС). Это положение усложняется и дефицитом бутан-бутиленовой фракции (ББФ), используемой для производства высокооктанового алкилата, из-за недостатка мощностей каталитического крекинга [16].

Модернизация технологии переработки бензиновой фракции н.к.–180°C, которая в настоящее время заключается в ее предварительной гидроочистке, разделении на фракции н.к.–85 и 85–180°C с последующей их переработкой в направлении изомеризации и каталитического риформинга, соответственно, позволит сократить долю ароматических углеводородов в бензинах и сохранить октановые характеристики. Это возможно осуществить путем дополнительного выделения фракции 65–100°C, содержащей преимущественно углеводороды C₇, и ее переработки в направлении изомеризации.

Первые работы в области изомеризации бензиновых фракций были начаты еще в 1948 г. Н.Р. Бурсиан [159, 272]. Уже тогда стало ясно, что изомеризация углеводородов, одна из многочисленных реакций процесса риформинга, может стать отдельным практически важным промышленным процессом. Технология изомеризации пентагексановой фракции уже внедрена и успешно применяется в нефтеперерабатывающей промышленности [16].

На данный момент процесс изомеризации гептановой фракции в промышленности не реализован, но в этом направлении активно ведутся исследования [133,134, 273–279], также имеются патенты на технологию процесса [280] и на способ приготовления катализатора [281] изомеризации C_7 -фракции.

В патенте [281] описан катализатор изомеризации легких бензиновых фракций, содержащий вольфрамированный диоксид циркония с добавками платины и оксида алюминия. Катализатор может быть использован для процесса изомеризации легких бензиновых фракций, в частности скелетной изомеризации гексана и гептана.

Изобретение, описанное в патенте [281], касается способа изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C_7 - C_8 парафиновые углеводороды. Изобретение относится к процессам изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих углеводороды гептанового и октанового рядов, и может быть применено на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях.

Выделение из прямогонной бензиновой фракции нк-180°C гептановой фракции (65–100°C) и направление ее на изомеризацию позволит расширить сырьевую базу для получения высокооктанового неароматического компонента для производства современных бензинов экологического класса 5.

3.1.2 Термодинамика изомеризации гептана

Реакции изомеризации n -алканов являются равновесными, и согласно термодинамике при снижении температуры выход высокоразветвленных изомеров увеличивается [13, 282, 283], при этом высокие температуры способствуют увеличению скорости реакций. Таким образом, для реакций изомеризации углеводородов существует термодинамическое ограничение (при высоких температурах), обусловленное низким выходом изомеров и кинетическое ограничение (при низких температурах), вызванное невысокой скоростью реакции [16].

В таблице 3.2 приведены теплоты образования, изменения энтропии и константы равновесия для реакций изомеризации гептана в газовой фазе [282]. Данные об энтальпиях и энтропиях углеводородов C_7 не всегда являются точными. По разным источникам эти данные могут различаться [282, 283].

Как видно из таблицы 3.2 изомеризация n -парафиновых углеводородов протекает с небольшим выделением тепла. При образовании изомеров различной структуры из гептана теплота реакции составляет от -2 до -20 кДж/моль. При этом теплоты изомеризации мало

изменяются с температурой. При повышении температуры от 300 до 700 К теплота реакции незначительно уменьшается или остается неизменной (таблица 3.2).

Теплота изомеризации гептана определяется не числом заместителей в боковой цепи, а их взаимным расположением. Например, при образовании 2-метилгексана изомера теплота реакции почти в два раза выше, чем при образовании 3-метилгексана. При сравнении констант равновесия образования из гептана разных изомеров видно, что при низких температурах (300 К) термодинамически более вероятно образование 2,2-, 2,3- и 2,4-диметилзамещенных, затем 2-метил- и 3-метилзамещенных. Этилзамещенный изомер может образовываться в относительно небольших количествах.

Таблица 3.2 – Теплоты ΔH° (в кДж/моль), изменения энтропии ΔS° [в Дж/(моль·К)], константы равновесия K_p для реакций изомеризации парафиновых углеводородов C_7 в газовой фазе

Реакция	Термодинамические величины при температурах, К								
	300			500			700		
	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	K_p	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	K_p	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	K_p
гептан → 2-МГ	7,2	7,9	6,8	7,2	7,9	2,2	7,1	7,9	1,3
гептан → 3-МГ	4,5	3,8	3,9	4,1	3,8	1,9	4,5	3,8	1,4
гептан → 2,3-ДМП	11,5	13,8	18,7	11,4	13,8	1,5	9,3	13,8	1,4
гептан → 2,2-ДМП	18,3	34,9	13,7	18,3	34,9	1,2	18,3	34,9	0,3
гептан → 2,4-ДМП	14,2	31,2	8,4	14,2	31,2	0,7	14,2	31,2	0,3
гептан → 3-ЭП	1,9	16,4	0,3	1,9	16,4	0,22	1,9	16,4	0,2

При высоких температурах (700 К) константы равновесия разных реакций сближаются, термодинамически более вероятным становится образование 2-метил- и 3-метилзамещенных гептанов.

Равновесные составы продуктов изомеризации алканов C_7 по различным данным приведены в таблицах 3.3–3.4. [13, 283].

Как видно из таблиц 3.3 и 3.4 с ростом температуры в равновесной смеси уменьшается доля высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров гептана, при этом доля монозамещенных изомеров и гептана возрастает.

Таблица 3.3 – Равновесный состав продуктов изомеризации алканов C_7 (мол. %) по данным [13]

Температура, К	300	500	700
гептан	2	12	20
2-МГ	10	20	16
3-МГ	6	18	20
3-ЭП	1	2	8
2,2-ДМП	35	13	10
2,3-ДМП	30	20	18
2,4-ДМП	16	15	8

Таблица 3.4 – Равновесный состав продуктов изомеризации алканов C_7 (мол. %) по данным [283]

Температура, °С	100	250
гептан	7,2	12,3
2-МГ	22,6	25,1
3-МГ	15,3	22,2
3-ЭП	1,6	2,5
2,2-ДМП	22,1	11,4
2,3-ДМП	9,3	10,9
2,4-ДМП	9,6	7,2
3,3-ДМП	7,3	5,6
2,2,3-ТМБ	5,0	2,8

В таблице 3.5 представлены характеристики алканов C_7 по температуре кипения и октановому числу, из которых следует, что максимальные октановые числа имеют диметилпентаны и триметилбутан, и, наоборот, метилгексаны и гептан имеют низкие октановые характеристики и являются нежелательными компонентами для автобензинов.

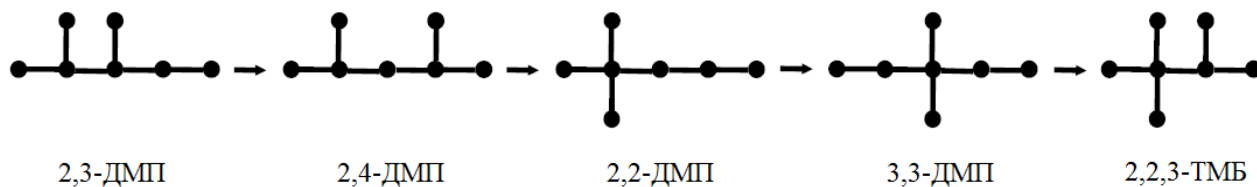
Таблица 3.5 – Температуры кипения и октановые числа алканов C_7

Показатели	н- C_7	2,2-ДМП	2,3-ДМП	2,4-ДМП	3,3-ДМП	2-МГ	3-МГ	2,2,3-ТМБ	3-ЭП
$T_{кип}, ^\circ C$	98,4	79,2	89,8	80,5	86,1	90,1	91,9	80,9	93,5
ИОЧ	0	92,8	91,1	83,1	80,8	42,4	52,0	105,7	65,0

При осуществлении изомеризации алкановых углеводородов особенности реакции обусловлены механизмом образования промежуточных соединений – карбокатионов.

Предложено несколько механизмов образования карбкатиона: один из них предполагает межмолекулярный гидридный перенос; согласно другому механизму, карбкатионы могут образовываться из алканов путем отщепления гидрид-иона кислотными центрами льюисовского типа [87, 67, 71, 187, 284]. Образование карбкатиона в присутствии суперкислот происходит путем передачи протона парафиновому углеводороду на кислотном центре Бренстеда (БКЦ) [33, 285].

В работе [286] изучена последовательность превращения при изомеризации гептана в присутствии суперкислот различной природы. Исследования проводились в присутствии жидких катализаторов (трифлюоридная кислота – пентафторид сурьмы, фторсульфоновая кислота – пентафторид сурьмы, хлоралюминатная ионная жидкость в присутствии HCl и без него) и в присутствии твердых катализаторов, представляющих собой палладий на смешанных вольфрамциркониевых оксидах. Первичными продуктами превращения гептана являются монозамещенные изомеры в соотношении примерно 1:1 [286, 287]. Основное внимание было уделено последовательности превращений ди- (три-) метилзамещенных изомеров. Несмотря на различия природы активного центра исследованных катализаторов, состава среды, гомогенных или гетерогенных условий проведения реакции в газовой или жидкой фазах, последовательность превращения изомеров, а следовательно и механизм, являются общими. Была предложена следующая последовательность превращений ди- (три-) метилзамещенных изомеров:



При этом образование изомера 2,2-DMH из 2,4-DMH объясняется промежуточным образованием четырехчленного цикла (точками обозначена старая связь, штрихами – новая):



3.1.3 Катализаторы изомеризации гептана

Изомеризацию гептана исследовали в присутствии различных каталитических систем: цеолитсодержащих (HMOR, HBEA, HY, HZSM-5) [273–276, 288–298], SAPO [277, 299, 300], сульфат- [97, 113, 133, 301–303] и вольфраматциркониевых [40, 134, 167, 179–184], молибденсодержащих [278, 304–313] и гетерополикислот [279, 314, 315–318].

Для цеолитного катализатора на основе морденита 0,35%Pt/HMOR при 250°C показатели конверсии и селективности по изомерам гептана составляют 77,0 и 73,0% соответственно [273]. Высокую селективность показал катализатор состава 0,9%Pt/HMOR [292]. При 200°C селективность по изомерам гептана находится на уровне 80%, при этом соотношение ди- и триметилзамещенных изомеров гептана к монозамещенным составляет 0,16.

Следует отметить, что промышленные цеолитные катализаторы изомеризации пентагексановой фракции готовят на основе морденита (Hysopar, «Süd-Chemie») [16]. В связи с этим, оптимизация кислотной функции морденитсодержащих катализаторов для реакции изомеризации гептана представляет интерес.

Для катализаторов на основе HBEA-цеолита в литературе присутствуют противоречивые результаты [293–296]. В работе [293] приведены данные по изомеризации гептана на катализаторе Pt/HBEA (Si/Al=25). При 250°C и 1 МПа показатели реакции изомеризации гептана составили: при конверсии 78,6% выход изомеров гептана на уровне 71,2 мас.%. В присутствии катализатора Pt/HBEA в работе [294] при конверсии гептана 62–76% селективность изомеризации составила 65–78%.

При этом имеются данные для катализаторов на основе HBEA с низкими показателями реакции. В присутствии катализатора 0,4%Pt/HBEA (SiO₂/Al₂O₃=29) при степени конверсии на уровне 82% (температура реакции 240°C) достигаются невысокие значения селективности изомеризации – на уровне 55% [295]. Селективность по изомерам гептана на уровне 70–75% на катализаторе 0,5%Pt/HBEA(Si/Al=25) достигается при низких значениях конверсии (15%) [296].

Авторами [274] проведено сравнение показателей изомеризации гептана в присутствии катализаторов 1,3%Pt/HMOR и 2,3%Pt/HBEA. При одинаковых условиях проведения реакции (170°C; 0,1 МПа) для морденитного катализатора показатели конверсии и селективности изомеризации составили 62 и 88% соответственно, для катализатора на основе HBEA-цеолита: конверсия – 44%; селективность по изомерам гептана – 97%. При этом достигаемая глубина изомеризации в присутствии катализатора на основе HMOR в 3 раза выше по сравнению с катализатором на основе HBEA-цеолита и составляет 18 и 6% соответственно.

Цеолиты Pt/HY и Pt/HZSM-5 являются малоэффективными в изомеризации гептана [275, 276, 297, 298]. Конверсия гептана 70,0% в присутствии катализатора Pt/HY достигается при высокой температуре – 400°C, при этом селективность изомеризации находится на невысоком уровне – 50,0%, также протекают реакции ароматизации с образованием толуола в количестве 23% [275]. Практически аналогичные результаты достигнуты на катализаторе Pt/HY [297] при более низкой температуре (225°C): конверсия гептана – 80%, селективность изомеризации – 59%.

Для катализатора Pt/HZSM-5 (Si/Al=26) при 10% конверсии гептана селективность изомеризации составляет 5,2% [276]. Также имеются данные [298] по превращению гептана в модельной смеси, состоящей из 65% гексана, 15% гептана и 20% циклогексана. Конверсия для гептана в модельной смеси на катализаторе Pt/HZSM-5 при 275°C составила 81,1% при селективности по изомерам гептана 18,2%.

Для достижения 80% конверсии гептана в присутствии катализаторов на основе SAPO необходимо увеличить температуру реакции до 360–380°C [277, 299, 300]. При этом самой высокой селективностью изомеризации при данной степени конверсии обладают катализаторы на основе SAPO-11 (50–80%) [277, 299, 300], для SAPO-5 показатель селективности изомеризации в этих же условиях составил 25–30% [277].

Каталитические системы на основе сульфатированного диоксида циркония являются наиболее эффективными промышленными катализаторами для изомеризации пентагексановой фракции (СИ-2 производства «НПП Нефтехим», LPI-100 компании «UOP») [7, 16, 319], но мало пригодными для изомеризации гептана, из-за их повышенной кислотности, стимулирующей протекание побочных реакций крекинга [97, 113, 133, 301–303].

Например, в работе [133] в присутствии катализатора Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ при степенях конверсии гептана на уровне 20–40% селективность изомеризации составляет 40–50%, увеличение степени конверсии до 60–80% приводит к снижению селективности до 25–30%. Аналогичные результаты получены в [97, 113, 301–303].

Каталитические системы на основе вольфраматсодержащего диоксида в реакции изомеризации гептана исследовали в работах [40, 134, 167, 179–184].

В присутствии катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ [40] в реакции изомеризации гептана были получены показатели по конверсии и селективности изомеризации – 80 и 94% соответственно. В работе [182] в присутствии катализатора на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония при степени конверсии гептана 72% селективность изомеризации составила 96% при сравнительно низкой температуре реакции – 200°C.

В работах, посвященных изомеризации гептана в присутствии вольфраматциркониевых катализаторов [40, 134, 167, 179–184], отсутствует четкое представление о взаимосвязи

химического состава и условий приготовления катализаторов на основе WO_3/ZrO_2 с фазовым составом, кислотными и каталитическими свойствами. Необходимо проработать вопросы влияния стадий приготовления на физико-химические характеристики и каталитические свойства.

Катализаторы на основе оксида молибдена (MoO_3 и MoO_3 , нанесенный на SiC , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) в реакции изомеризации гептана являются малоактивными: для достижения конверсии на уровне 70–90% необходимы высокие температуры (300–400°C и выше) [278, 304–313].

Для MoO_3 при конверсии 40–60% селективность изомеризации составила 85–95% при температурах реакции 300–500°C [278, 304, 305]. Практически аналогичные результаты получены и для систем MoO_3/TiO_2 [306] и MoO_3/SiO_2 [307].

На катализаторах MoO_3/SiC при температуре 350°C степень конверсии находится на низком уровне 25–45% при показателях селективности изомеризации 75–95% [305, 308–310].

Для MoO_3 , нанесенного на Al_2O_3 и ZrO_2 , при высоких температурах (350–400°C) конверсия находится на уровне 16–31% [310–312] при селективности изомеризации 45–50%.

Изомеризацию гептана в присутствии гетерополикислот (Pt-Pd-содержащие $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, нанесенные на SiO_2) исследовали в [279, 315–318].

В работах [279, 315] проведено сравнение систем на основе гетерополикислот и на основе WO_3/ZrO_2 при одинаковых условиях проведения реакции изомеризации гептана (температура 180°C; давление 0,1 МПа) и одинаковом количестве введенного металла Pt или Pd – 2 мас.%. В присутствии катализаторов на основе WO_3/ZrO_2 достигаются более высокие показатели реакции изомеризации гептана, чем в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений [279, 315].

Для катализаторов, содержащих в качестве металлического компонента платину ($Pt/Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ и $Pt/WO_3/ZrO_2$), показатели конверсии находятся на уровне 80,3 и 82,7%, при этом селективность по изомерам гептана составила 86,7 и 90,7%, соответственно [279].

Для палладий-содержащих катализаторов $Pd/H_4SiW_{12}O_{40}$ и $Pd/WO_3/ZrO_2$ показатели конверсии составили 59,7 и 67,9%, достигаемая селективность изомеризации составила 62,7 и 95,9% соответственно [315].

Таким образом, для изомеризации гептана перспективными являются катализаторы на основе цеолита морденита (доступность, промышленный опыт применения в процессах изомеризации C_5 – C_6 -фракции) и на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония (активен при относительно низких температурах – 180–220°C).

3.1.4 Каталитические системы на основе WO_3/ZrO_2

Впервые об активности каталитических систем на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония в реакциях изомеризации *n*-алканов (бутана и пентана) сообщили М. Нино и К. Арата [39] еще в 1987 году. Позже было установлено, что катализаторы на основе WO_3/ZrO_2 эффективны и в реакции изомеризации гептана, и по этой причине исследования в данном направлении вызвали широкий интерес [40, 134, 167, 179–184].

Методы синтеза WO_3/ZrO_2

В литературе встречаются различные методы получения WO_3/ZrO_2 : золь-гель метод [320], метод соосаждения [177, 321–326] и метод пропитки [174, 327–330].

В работе [320] аэрогель гидроксида циркония получали золь-гель методом при добавлении *n*-пропанола циркония к раствору пропанола-1 и 70%-ной азотной кислоты. Эти компоненты перемешивали до стадии гелеобразования. Алкогель после этого выдерживали 2 ч при комнатной температуре, затем спиртовой растворитель удаляли диоксидом углерода в сверхкритических условиях в автоклаве. Затем полученный аэрогель измельчали в порошок и сушили при повышении температуры от 110 до 250°C под вакуумом для удаления воды и остаточных нитратов. После этого WO_3/ZrO_2 получали при пропитке сухого порошка аэрогеля водным раствором метавольфрамата аммония с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при высоких температурах.

Получение WO_3/ZrO_2 методом соосаждения описано в работах [177, 322–326]. Отличительной особенностью метода является осаждение водного раствора соли циркония гидроксидом аммония в присутствии метавольфрамата аммония. Затем полученный гидроксид промывается, фильтруется, сушится и прокаливается.

WO_3/ZrO_2 методом пропитки получали в работах [174, 327–330]. При данном способе получения WO_3/ZrO_2 гидроксид циркония получают осаждением водного раствора соли циркония гидроксидом аммония, полученный осадок промывают и сушат. Затем гидроксид циркония пропитывают метавольфраматом аммония с последующими стадиями сушки и прокаливания при высоких температурах.

По данным работы [323] для получения активных катализаторов изомеризации на основе WO_3/ZrO_2 при использовании золь-гель метода и метода соосаждения требуются более высокие температуры прокаливания носителя, чем для катализаторов, приготовленных методом пропитки. Этот факт объясняется тем, что при использовании первых двух методов количество вольфрама, находящегося в объеме ZrO_2 , больше, чем для пропиточных образцов. При этом активными центрами в катализаторах на основе WO_3/ZrO_2 считают поливольфраматные

кластеры WO_x , формирующиеся на поверхности катализатора, и для выхода атомов вольфрама из объема диоксида циркония на поверхность с образованием активных центров требуются более высокие температуры в случае синтеза образцов золь-гель методом и методом соосаждения [177].

Показано [177], что при получении WO_3/ZrO_2 методом соосаждения растворов соли циркония и метавольфрамата аммония в системе образуются твердые растворы вольфрама в диоксиде циркония. При этом катионы W^{6+} и W^{5+} образуют твердый раствор с ZrO_2 и при получении вольфраматсодержащего диоксида циркония методом пропитки [178].

При прокаливании WO_3/ZrO_2 изначально атомы вольфрама в состоянии W^{5+} находятся в сильном взаимодействии с матрицей диоксида циркония, образуя связи $Zr-O-W$, затем атомы вольфрама выходят из решетки тетрагонального диоксида циркония на поверхность, образуя кластеры WO_x и WO_3 . При этом решетка тетрагонального диоксида циркония трансформируется в моноклинную модификацию, в связи с выходом из решетки атомов вольфрама, которые являются стабилизирующим агентом тетрагональной фазы ZrO_2 [323, 324].

Следует отметить, что размеры кластеров WO_x влияют на кислотность и каталитическую активность катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония в реакциях изомеризации n-алканов [324].

Представления об активных центрах на поверхности WO_3/ZrO_2

Вопрос о причинах появления сильной кислотности WO_3/ZrO_2 вызвал широкий интерес [180, 323–325, 328, 331–335]. Предположения о строении активных центров в системе WO_3/ZrO_2 строились на основе исследований с применением методов ИК- и УФ-спектроскопии [180, 328, 331–333], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [323, 324], рентгенофазового анализа [323, 325, 331], просвечивающей электронной микроскопии [323–325, 334, 335] и т. д.

Теоретический монослой для ZrO_2 составляет около 7 атомов W на 1 нм^2 [174, 328]. В зависимости от количества вольфрама, приходящегося на единицу поверхности диоксида циркония в работе [328] предложена схема образования вольфраматных соединений на поверхности ZrO_2 (рисунок 3.1).

Исходя из представленной схемы (рисунок 3.1), авторами [328] предложено существование трех областей степени покрытия поверхности ZrO_2 кластерами WO_x : субмонослойная область ($0-4 \text{ ат. W/нм}^2$), область роста поливольфраматных кластеров ($4-8 \text{ ат. W/нм}^2$) и область сосуществования поливольфраматных кластеров и кристаллической фазы WO_3 ($> 8 \text{ ат. W/нм}^2$).

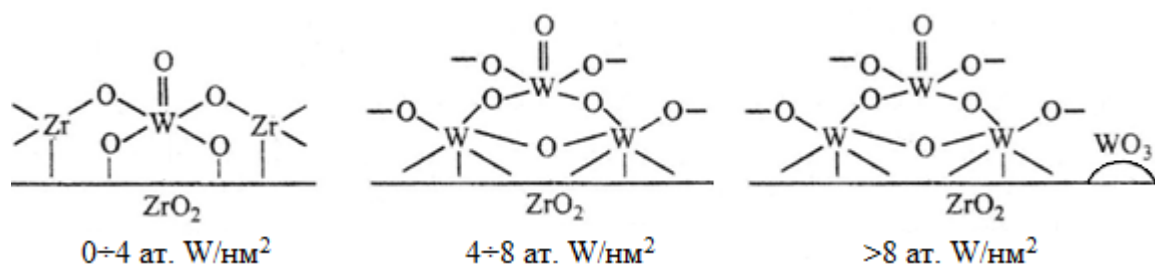


Рисунок 3.1 – Соединения вольфрама на поверхности ZrO_2 в зависимости от концентрации атомов вольфрама на единицу поверхности

Высокая плотность кислотных центров на поверхности WO_3/ZrO_2 согласно [96, 333] обусловлена формированием кластеров WO_x на поверхности кристаллитов диоксида циркония. Нанокластеры WO_x размером 0,8–1,0 нм на поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония были обнаружены в [335], при этом формирование подобных кластеров зафиксировано только на активных образцах с содержанием вольфрама, превышающего монослойное покрытие.

С применением УФ-спектроскопии [180] было обнаружено три типа кластеров WO_x : моновольфраматный кластер, взаимодействующий с поверхностью диоксида циркония, образуя связь типа $W-O-Zr$ (п.п. 39000 см^{-1}), двумерный поливольфраматный кластер WO_x (п.п. 35000 см^{-1}), который при содержании вольфрама выше монослоя начинает преобразовываться в большой трехмерный кластер (п.п. 30000 см^{-1}).

В работе [331] данными ИК- и Рамановской спектроскопии подтверждается формирование на поверхности ZrO_2 поливольфраматных структур типа: $W_6O_{20}(OH)^{5-}$, $W_{12}O_{41}^{10-}$ и $W_{12}O_{39}^{6-}$. Также в образцах вольфраматсодержащего диоксида циркония обнаружены мостиковые $W-O$ и терминальные $W=O$ связи [328, 331, 332].

В работах [325, 334] с помощью ПЭМВР и Рамановской спектроскопии обнаружили рост WO_x в высокодисперсные нанокластеры WO_3 размером 2 нм, находящихся на поверхности диоксида циркония. При этом авторы [219] считают, что присутствие значительных количеств кристаллитов WO_3 на поверхности ZrO_2 является необходимым для достижения высокой каталитической активности в реакции изомеризации *n*-алканов.

По данным ИК-спектров [332] кластеры WO_3 взаимодействуют с гидроксильными группами, характеризуемыми п.п. 3738 и 3650 см^{-1} , и при повышенном содержании WO_3 полос поглощения в этой области не было обнаружено, в результате чего сделан вывод, что кластеры WO_3 полностью покрывают гидроксильные группы.

Как известно, для протекания реакций изомеризации *n*-алканов в присутствии катализаторов кислотного типа необходимо наличие на поверхности кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Схематическое представление о строении кислотных центров в системах WO_3/ZrO_2 приведено в работах [336–338].

Строение кислотных центров по представлениям [336] показано на рисунке 3.2.

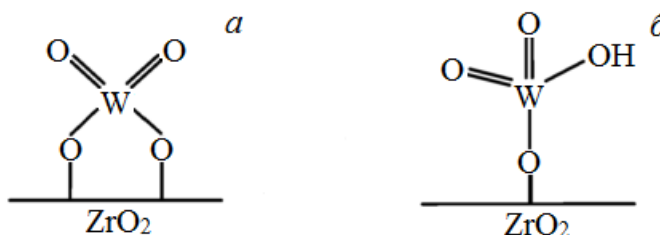
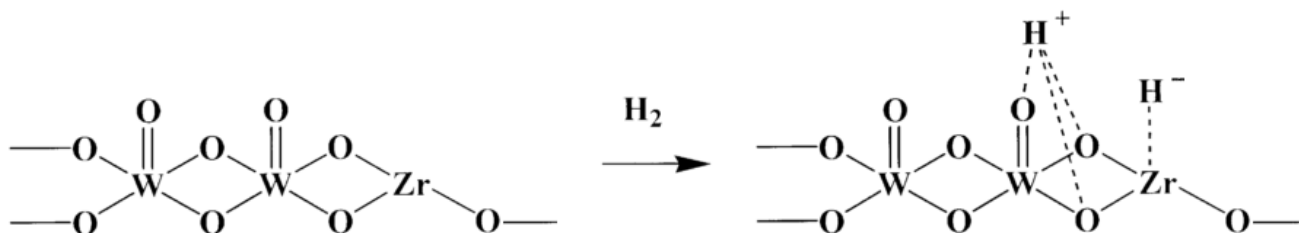


Рисунок 3.2 – Строение кислотных центров: *a* – ЛКЦ; *б* – БКЦ [336]

Предполагается [336], что при взаимодействии кислотных центров обоих типов сначала образуются димерные кластеры, а затем из димерных формируются поливольфраматные кластеры. Следует отметить, что в данном случае у атома вольфрама, входящего в ЛКЦ, отсутствуют некомпенсированные связи.

В работе [337] предложен механизм образования кислотного центра Бренстеда на поверхности WO_3/ZrO_2 путем гетеролитической диссоциации водорода, при этом протон идет на образование БКЦ, а гидрид-ион закрепляется на ЛКЦ:



Согласно [338] кислотные центры Бренстеда представляют собой поливольфраматные анионы (из 6 или 12 атомов W) на поверхности ZrO_2 состава $[\text{Zr}_6^{1/2+}\text{W}_6^{6+}\text{O}_{20}^{2-}]^- \text{H}^+$ (рисунок 3.3), при этом сильную кислотность этих центров связывают с большим размером анионов. В результате дегидратации БКЦ образуются координационно-ненасыщенные ионы W^{6+} и Zr^{4+} , как соответственно сильные и умеренные ЛКЦ (рисунок 3.3).

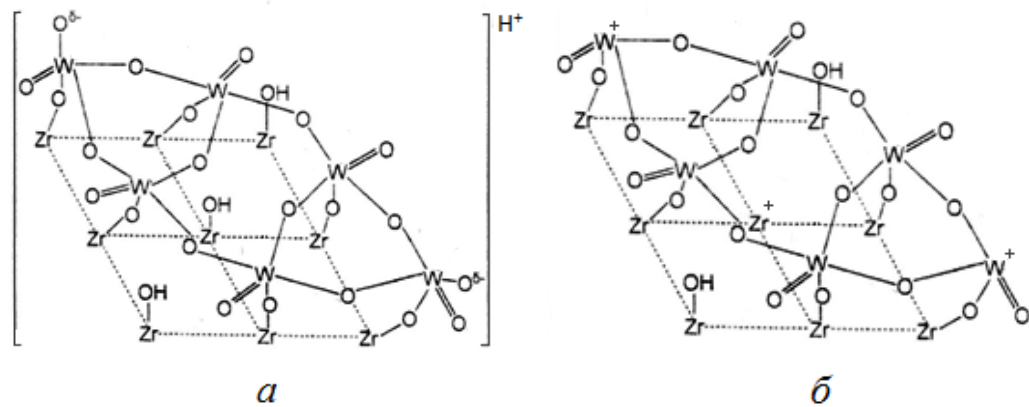


Рисунок 3.3 – Кислотные центры: *a* – БКЦ; *б* – сильные и умеренные ЛКЦ [338]

По данным [339] на 100 атомов вольфрама в WO_3/ZrO_2 приходится только 2–4 протона ($\text{H}^+/\text{W} = 0,02\text{--}0,04$), что является подтверждением образования подобных поливольфраматных анионов.

3.2 Бифункциональные катализаторы изомеризации на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония $\text{Pd(Pt)}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

3.2.1 Приготовление катализаторов $\text{Pd(Pt)}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

Для приготовления Pd-, Pt-содержащих вольфраматциркониевых катализаторов получали гидроксид циркония методом осаждения. Для этого водный раствор аммиака с $\text{pH}=10$ помещали в емкость, предназначенную для проведения осаждения и к раствору аммиака приливали водный раствор оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Постоянный уровень $\text{pH}=9,5 \pm 0,5$ поддерживали прикапыванием концентрированного раствора аммиака. Контроль за pH в процессе осаждения осуществляли с помощью лабораторного pH -метра Seven Easy S20-K (Mettler Toledo). Равномерность перемешивания обеспечивали интенсивным перемешиванием с использованием электромешалки. Полученный после осаждения осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Затем осадок был отфильтрован, тщательно промыт дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на Cl^- -ионы (с использованием раствора AgNO_3) и высушен при 100°C в течение 5 ч. WO_3/ZrO_2 получали анионным модифицированием гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (Aldrich, > 85 мас.% WO_3), с последующей

формовкой, сушкой при 120°C в течение 3 ч и прокаливанием на воздухе при 700–1000°C в течение 2 ч. Содержание WO_3 в катализаторах варьировали в диапазоне 10–35 мас.%.

$Pd(Pt)/WO_3/ZrO_2$ получали пропиткой WO_3/ZrO_2 использованием в качестве предшественников палладия и платины растворов H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 заданной концентрации для получения необходимого содержания активных металлов в катализаторах (0,05–2 мас.%) с последующей сушкой при 120°C в течение 3 ч. Образцы прокаливали в токе воздуха при 350–550°C в течение 1 ч. Полученный катализатор обозначили как $Pd(Pt)/xWZ(T)$, где x – мас.% WO_3 в катализаторе, W – WO_3 , Z – ZrO_2 , T – температура прокаливания WZ .

3.2.2 Текстуальные характеристики катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония

Текстуальные характеристики вольфраматсодержащего диоксида циркония в зависимости от содержания оксида вольфрама показаны в таблице 3.6. Удельная поверхность катализатора Pt/ZrO_2 без добавок вольфрама составляет 44 м²/г. Добавление в катализатор 10 мас.% WO_3 приводит к увеличению площади поверхности до 85 м²/г. При дальнейшем повышении концентрации WO_3 площадь удельной поверхности постепенно уменьшается и составляет 56 м²/г для образца $Pt/35WZ$. Средний размер пор катализаторов Pt/xWZ при увеличении содержания оксида вольфрама до 30–35 мас.% изменяется от 10 до 20 нм, а объем пор находится в диапазоне 0,2–0,3 см³/г.

Процесс приготовления катализаторов включает стадию прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония при повышенных температурах. В таблице 3.7 показаны изменения текстурных характеристик кислотного компонента WO_3/ZrO_2 (содержание WO_3 – 25 мас.%) в результате прокаливания в диапазоне температур 700–1000°C. Видно, что при увеличении температуры прокаливания $25WZ$ от 700 до 1000°C наблюдается снижение удельной поверхности от 70 до 20 м²/г. Одновременно заметно растет размер (диаметр) пор от 16,6 до 20,6 (табл. 3.7). Снижение удельной поверхности, наблюдаемое при повышении температуры прокаливания WO_3/ZrO_2 от 700 до 1000°C, связано с процессом спекания. Под воздействием высоких температур происходит укрупнение кристаллитов всех трех фаз в катализаторах (табл. 3.6) и, как следствие, снижение удельной поверхности (табл. 3.7).

Таблица 3.6 – Текстуальные характеристики катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием WO₃

Образец	Состав, мас. %		S _{БЭГ} , м ² /г	D _{пор} , нм	V _{пор} , см ³ /г
	ZrO ₂	WO ₃			
Pt/ZrO ₂	100	0	44	-	-
Pt/10WZ	90	10	85	10.7	0.228
Pt/15WZ	85	15	75	11.9	0.224
Pt/20WZ	80	20	70	17.9	0.314
Pt/25WZ	75	25	67	16.1	0.269
Pt/30WZ	70	30	59	18.0	0.266
Pt/35WZ	65	35	56	19.5	0.274

Таблица 3.7 – Текстуальные характеристики кислотного компонента 25WZ с различными температурами прокаливания

Температура прокаливания 25WZ, °C	S _{БЭГ} , м ² /г	D _{пор} , нм	V _{пор} , см ³ /г
700	70	17.6	0.307
750	68	18.3	0.292
800	67	16.1	0.269
850	54	18.7	0.250
900	47	18.6	0.219
950	36	19.6	0.179
1000	20	20.6	0.103

На рис. 3.4 и 3.5 представлена изотерма адсорбции и распределение пор по размерам, полученные по адсорбционным и десорбционным ветвям изотерм для катализатора 25 мас.% WO₃/ZrO₂, прокаленного при 950°C (25WZ(950)).

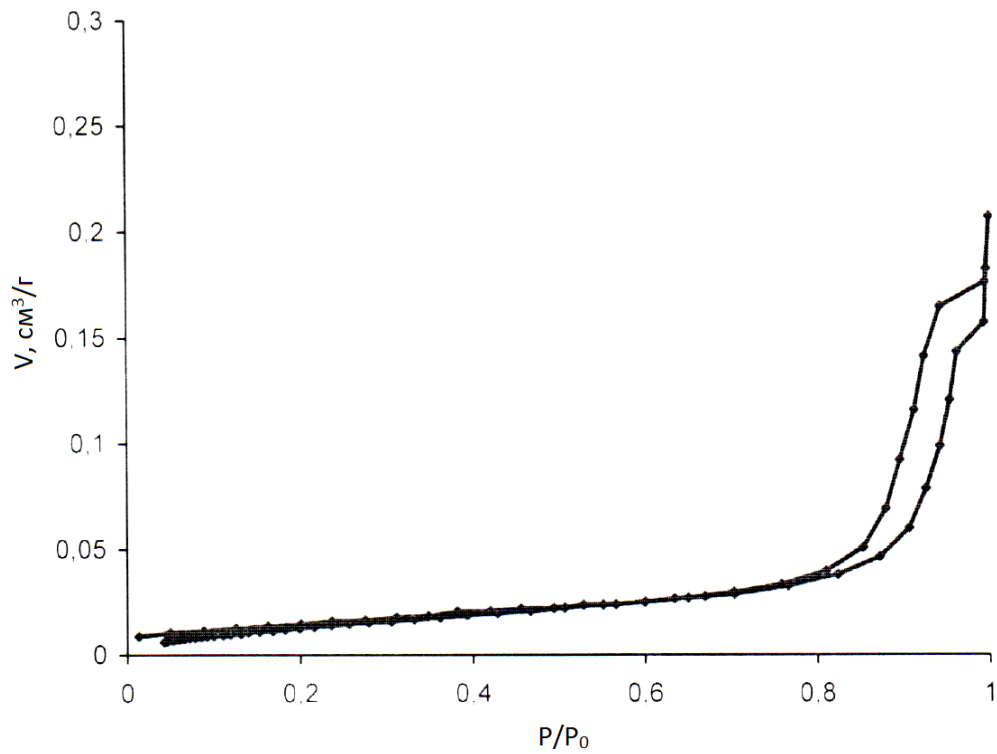


Рисунок 3.4 – Изотерма адсорбции для 25WZ(950)

Изотерма адсорбции (рис. 3.4) в начальной части линейна и по своей форме согласно классификации Брунауэра представляет граничный случай между IV и V типами изотерм. Тип гистерезисной петли согласно классификации ИЮПАК относится к типу H1, характерную для крупнопористых и среднепористых адсорбентов. Из табл. 3.6 видно, что удельная поверхность 25WZ(950) $36 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,179 \text{ см}^3/\text{г}$. Катализатор является мезопористым со среднем размером пор $19,6 \text{ нм}$ (табл. 3.6). По однородности пористой структуры образец является монодисперсным, что следует из дифференциальных кривых распределения объема пор по эффективным радиусам (рис. 3.5).

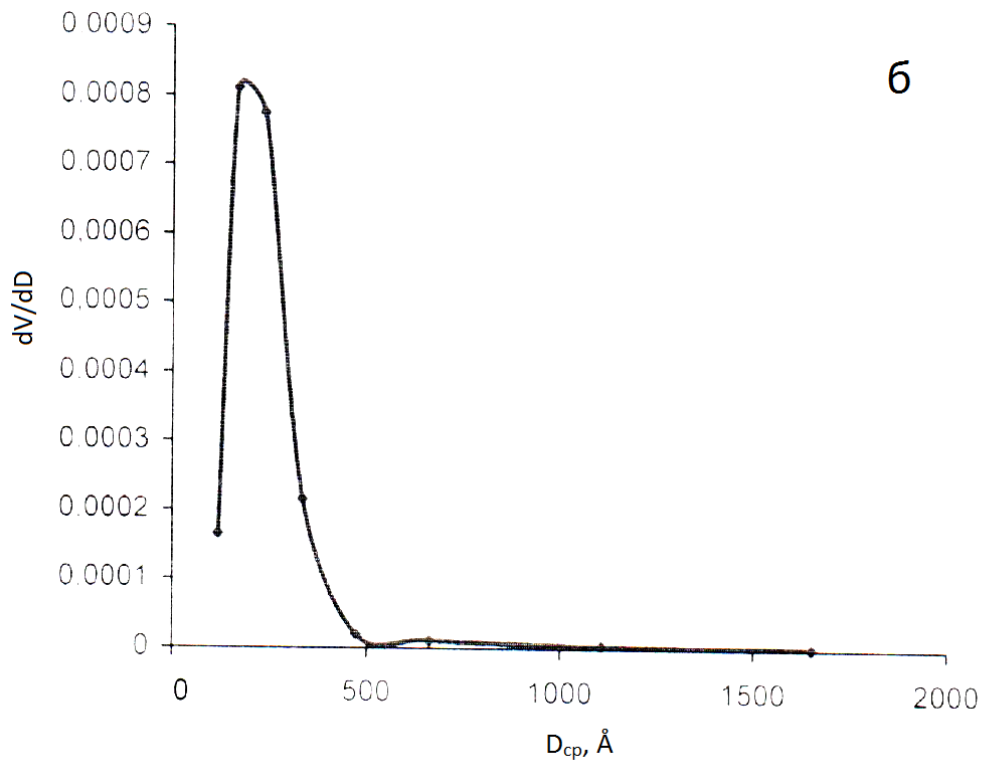
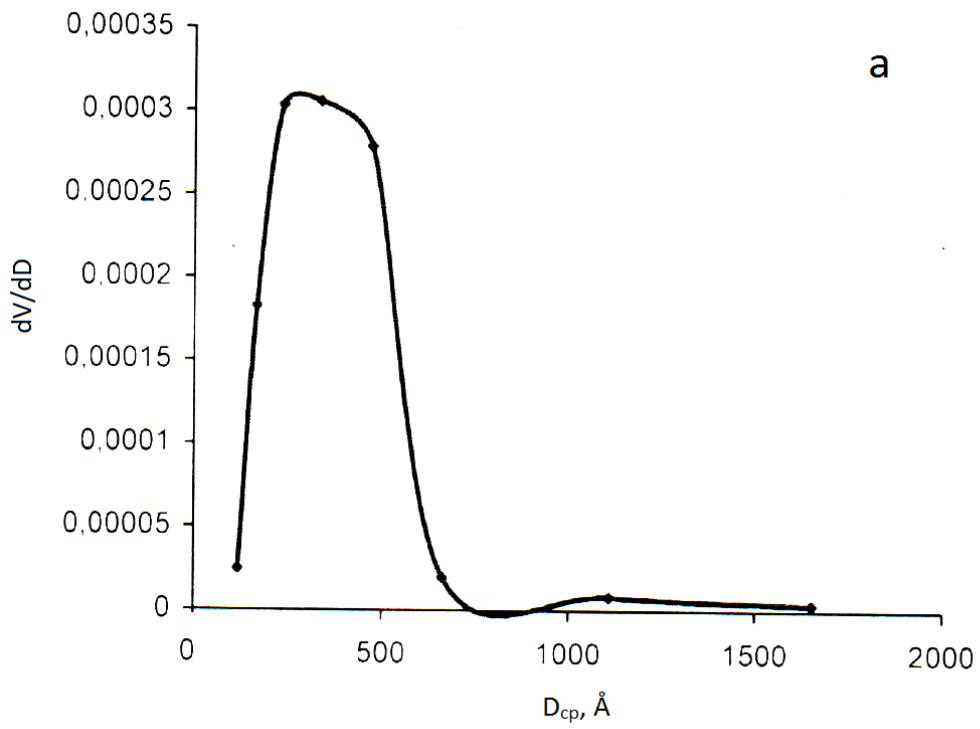


Рисунок 3.5 – Распределение пор по размерам: а – адсорбционная ветвь;
б – десорбционная ветвь

3.2.3 Структурные свойства вольфраматсодержащего диоксида циркония

3.2.3.1 Влияние содержания WO_3 в катализаторах на фазовый состав

Изменение текстурных характеристик приготовленных образцов сопровождается изменением кристаллической структуры вольфраматсодержащего диоксида циркония. Фазовый состав WO_3/ZrO_2 в зависимости от содержания оксида вольфрама представлен в табл. 3.8 и на рис. 3.6.

Таблица 3.8 – Фазовый состав катализаторов WO_3/ZrO_2 в зависимости от содержания WO_3 после прокаливании при $800^\circ C$

Содержание WO_3 в катализаторе, мас.%	Относительное содержание кристаллических фаз, %			атом W/нм ² (расчет)
	<i>t</i> - ZrO_2	<i>m</i> - ZrO_2	<i>m</i> - WO_3	
–	8	92	–	0
10	66	34	–	3
15	73	27	–	5
20	79	21	–	7
25	94	–	6	10
30	89	–	11	13
35	68	–	32	16

В диоксиде циркония, прокаленном при $800^\circ C$, основной фазой является моноклинная (92 %, табл. 3.8), которая в данной области температур для немодифицированного ZrO_2 является стабильной [51]. Стабилизация тетрагональной фазы немодифицированного диоксида циркония происходит при температурах выше $1200^\circ C$ [345]. Введение в состав диоксида циркония WO_3 стабилизирует диоксид циркония в тетрагональной модификации при более низких температурах [41, 332]. Из таблицы 3.8 видно, что в образцах WO_3/ZrO_2 , прокаленных при $800^\circ C$, при увеличении концентрации оксида вольфрама от 10 до 25 мас.% повышается доля тетрагонального диоксида циркония от 66 до 94 %. В образце с содержанием оксида вольфрама 25 мас.%, количество атомов вольфрама, приходящегося на нм² диоксида циркония составляет 10 ат. W на 1 нм² ZrO_2 , что превышает емкость монослойного покрытия диоксида циркония [328]. В связи с этим, наблюдается появление моноклинной фазы оксида вольфрама в

количестве 6 %, доля которой растет до 11–32 % с повышением содержания оксида вольфрама до 30–35 мас.% (табл. 3.8).

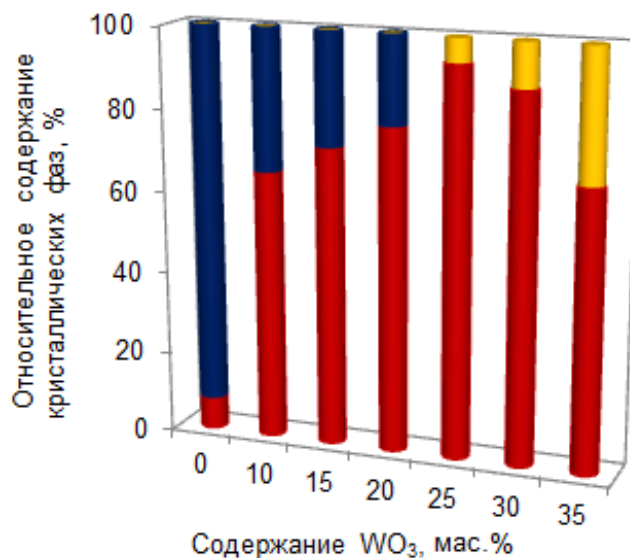


Рисунок 3.6 – Фазовый состав WO₃/ZrO₂ в зависимости от концентрации WO₃. Кристаллические фазы обозначены: красным цветом – *t*-ZrO₂, синим – *m*-ZrO₂, желтым – *m*-WO₃

3.2.3.2 Влияние температуры прокаливания WO₃/ZrO₂ на фазовый состав катализаторов

В табл. 3.9 и на рис. 3.7 представлен фазовый состав катализатора WO₃/ZrO₂ (содержание WO₃ 25 мас.%). В табл. 3.10 приведен размер кристаллитов фаз катализатора.

Таблица 3.9 – Фазовый состав образцов 25WZ с различной температурой прокаливания

Температура прокаливания 25WZ, °C	Относительное содержание кристаллических фаз, %		
	<i>t</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -WO ₃
700	95	–	5
750	94	–	6
800	94	–	6
850	70	20	10
900	61	26	13
950	45	41	14
1000	8	70	22

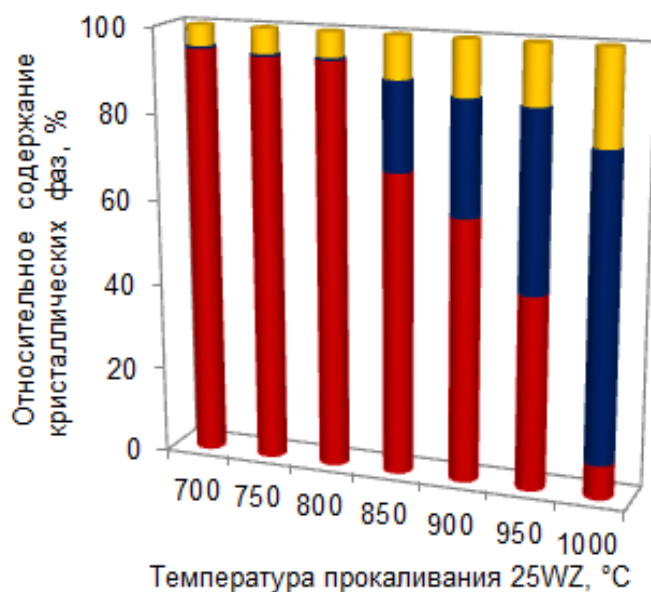


Рисунок 3.7 – Фазовый состав WO_3/ZrO_2 в зависимости температуры прокаливания WO_3/ZrO_2 . Кристаллические фазы обозначены: красным цветом – *t*-ZrO₂, синим – *m*-ZrO₂, желтым – *m*-WO₃

Таблица 3.10 – Размер кристаллитов фаз 25WZc различной температурой прокаливания

Температура прокаливания 25WZ, °C	Размер кристаллитов, нм		
	<i>t</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -WO ₃
700	10,1	–	17,8
750	10,6	–	26,7
800	17,5	–	17,7
850	13,0	9,8	35,0
900	16,1	15,9	34,0
950	20,0	22,8	37,4
1000	22,1	46,0	49,0

В диапазоне температур прокаливания WO_3/ZrO_2 (25 мас.% WO_3) 700–800°C в образцах присутствуют две фазы: тетрагональный диоксид циркония (94–95 %) и моноклинный оксид вольфрама (5–6 %, табл. 3.9). Повышение температуры выше 800°C происходит формирование моноклинной модификации диоксида циркония.

В образцах, прокаленных при 850–950°C, содержание моноклинного диоксида циркония составляет 20–41 %, тетрагонального диоксида циркония – 45–70 %. При повышении температуры до 1000°C содержание моноклинного диоксида циркония увеличивается до 70 %. Увеличение доли моноклинного диоксида циркония сопровождается ростом моноклинной модификации оксида вольфрама.

3.2.3.3 Твердые растворы в системе WO_3/ZrO_2

Введение в состав диоксида циркония оксида вольфрама влияет на параметры кристаллической решетки $t\text{-ZrO}_2$. При повышении концентрации WO_3 от 10 до 35 мас.% наблюдается увеличение параметра «с» элементарной ячейки (табл. 3.10(a)), в результате чего увеличивается объем элементарной ячейки $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.8, а). Авторы [177, 178] наблюдали изменение параметра «с» в решетке $t\text{-ZrO}_2$, вызванное изменением положения кислорода вдоль этой оси, в результате формирования твердых растворов атомов вольфрама в диоксиде циркония. В тоже время параметр «а» оставался неизменным.

В свою очередь, повышение температуры прокаливания WO_3/ZrO_2 от 700 до 1000°C, приводит к снижению значения параметра «с» (табл. 3.10) и соответственно к уменьшению объема элементарной ячейки $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.8, б). Это связано с миграцией атомов вольфрама из объема WO_3/ZrO_2 на поверхность при увеличении температуры [174, 177, 323], в результате чего наблюдается трансформация тетрагонального диоксида циркония в моноклинный, которая сопровождается формированием фазы моноклинного оксида вольфрама (рис. 3.7).

Таблица 3.10(a) – Изменение параметров элементарной ячейки $t\text{-ZrO}_2$ в зависимости от содержания оксида вольфрама и температуры прокаливания WO_3/ZrO_2

Содержание WO_3 , мас.%	a , нм	c , нм	Температура прокаливания 25WZ, °C	a , нм	c , нм
–	0,3598	0,5200	700	0,3597	0,5231
10	0,3601	0,5201	750	0,3597	0,5228
15	0,3599	0,5206	800	0,3598	0,5220
20	0,3599	0,5213	850	0,3598	0,5210
25	0,3598	0,5220	900	0,3597	0,5198
30	0,3598	0,5221	950	0,3597	0,5191
35	0,3598	0,5222	1000	0,3592	0,5198

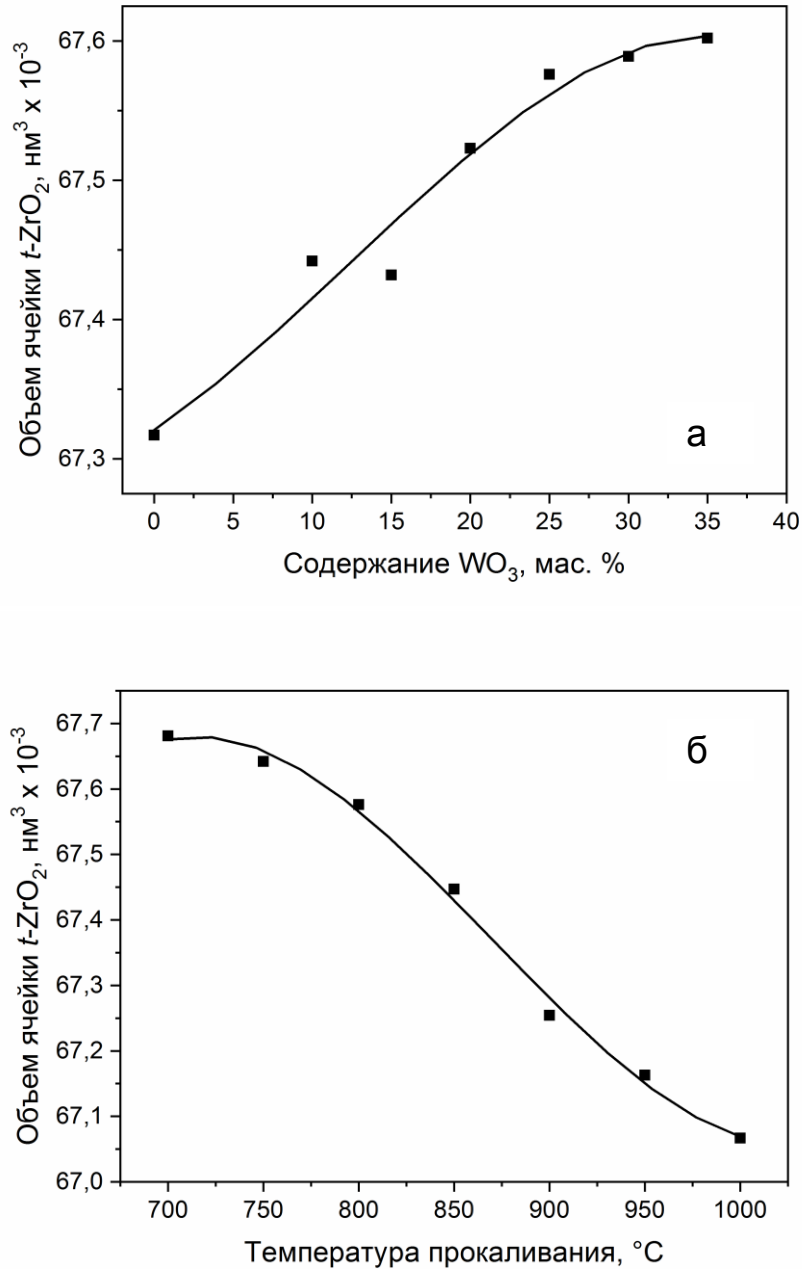


Рисунок 3.8 – Изменение объема элементарной ячейки $t\text{-ZrO}_2$ в зависимости от содержания оксида вольфрама (а) и температуры прокаливания WO_3/ZrO_2 (б)

3.2.4 Кислотные характеристики катализаторов $\text{Pt}(\text{Pd})/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

Исследования кислотных свойств образцов проводили с использованием метода ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака.

Исследование кислотности образцов методом ИК-спектроскопии проводили на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300. Для регистрации спектров образцы прессовали в таблетки массой 20–35 мг/см². Все таблетки катализаторов предварительно вакуумировали при 300–500°C в течение 1 ч. Адсорбцию СО проводили в интервале давлений 0,01–1,33 кПа при 77,4 К. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 15 мин, затем кювету откачивали в течение 1 ч при той же температуре. ИК-спектры регистрировали с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров – 200. Спектры обрабатывались в программном пакете Origin. Точность измерений концентраций составляет ± 5%.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности. При исследовании носителей катализаторов перед ТПД – экспериментом образцы нагревали в токе 10 об.% O₂ в гелии до 500–700°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 100°C. Для палладийсодержащих образцов перед ТПД – экспериментом образцы восстанавливали в токе 10 об.% H₂ в аргоне до 300–500°C, выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, продували гелием в течение 30 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 100°C. Адсорбцию аммиака проводили при этой же температуре в течение 60 мин, используя калиброванную смесь 10 об.% NH₃ в гелии. Слабосвязанный аммиак убирали продувкой гелия при температуре 100°C в течение 60 мин. ТПД аммиака проводили в температурной области 100–700°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³/мин.

3.2.4.1 Влияние содержания WO₃ в катализаторах на кислотные свойства

Наблюдаемые структурные изменения WO₃/ZrO₂ сопровождаются изменением кислотных свойств исследуемых образцов. На рис. 3.9 представлены данные термодесорбции аммиака с поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония с различным содержанием оксида вольфрама.

Для всех образцов характерно присутствие плеча при 187°C (рис. 3.9, а). Согласно характеру профилей ТПД все катализаторы можно разделить на две группы: первая группа – катализаторы с максимумом термодесорбции аммиака около 245°C (с содержанием оксида 10 и 35 мас.%, рис. 3.9, б); особенностью второй группы образцов является формирование четкого максимума термодесорбции в области 260°C (катализаторы с содержанием WO₃ 15 и 25 мас.%,

рис. 3.9, в). При этом данная группа катализаторов обладает наиболее высокой кислотностью (3,2–3,4 мкмоль/м², табл. 3.11).

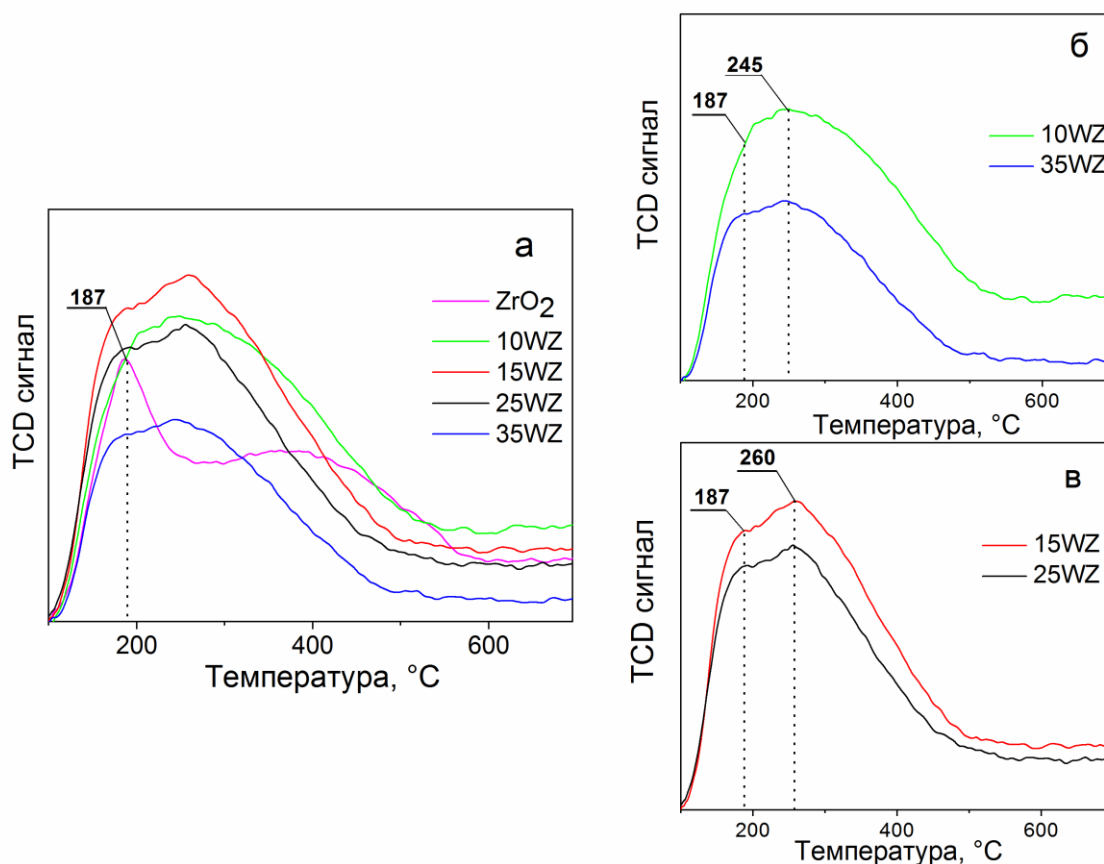
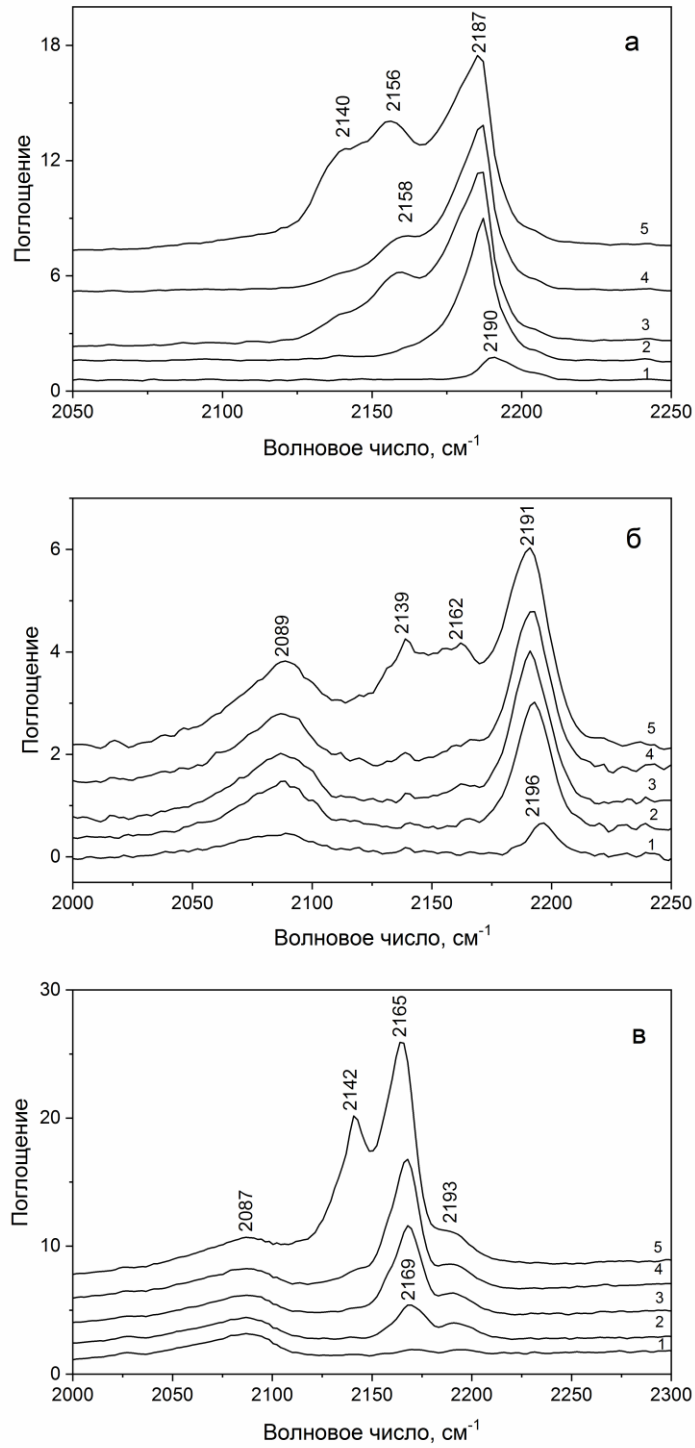


Рисунок 3.9 – Кривые термодесорбции аммиака для вольфраматсодержащего диоксида циркония с различным содержанием WO_3 : (а) – для всех образцов; (б) – с максимумом термодесорбции 245°C ; (в) – с максимумом термодесорбции 260°C

Влияние концентрации оксида вольфрама в катализаторах $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ на кислотные свойства также были исследованы методом ИК-спектроскопии с применением адсорбированных молекул зондов CO и пиридина (рис. 3.10 и 3.11, табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Кислотные свойства WO_3/ZrO_2

Содержание WO_3 , мас. %	ТПД NH_3 , мкмоль/м ²	БКЦ/ЛКЦ	
		ИКС CO	ИКС пиридин
10	3,0	0,15	0,85
15	3,4	0,94	1,39
25	3,2	не прозрачны для ИК-излучения	
35	2,8		



(1) $p_{\text{CO}} = 0,1$ торр; (2) $p_{\text{CO}} = 0,4$ торр; (3) $p_{\text{CO}} = 0,9$ торр; (4) $p_{\text{CO}} = 1,4$ торр; (5) $p_{\text{CO}} = 10$ торр

Рисунок 3.10 – ИК-спектры адсорбированного СО для катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием WO₃ (мас.%): а – без WO₃; б – 10; в – 15

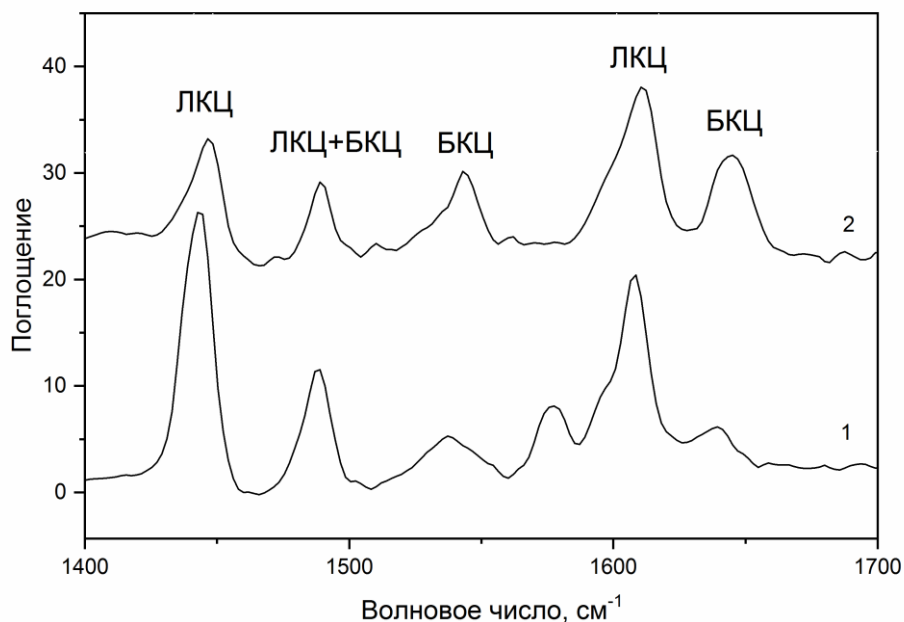


Рисунок 3.11 – ИК-спектры адсорбированного пиридина для катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием WO₃ (мас.%): 1 – 10; 2 – 15

Как видно из рис. 3.10 (а), для немодифицированного диоксида циркония характерно наличие на его поверхности гидроксильных групп Zr–OH (п.п. 2156–2158 см⁻¹) и льюисовских кислотных центров, о чем свидетельствует присутствие п.п. 2187–2190 см⁻¹. Добавление 10–15 мас.% WO₃ в катализатор приводит к формированию кислотных центров Бренстеда (п.п. 2162, рис. 3.10 (б) и 2165–2169 см⁻¹, рис. 3.10 (в) и п.п. 1537–1544 см⁻¹ по данным ИКС адсорбированного пиридина (рис. 3.11)). При этом по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО и пиридина при увеличении содержания оксида вольфрама в катализаторах от 10 до 15 мас.% соотношение БКЦ/ЛКЦ возрастает (табл. 3.11).

3.2.4.2 Кислотные свойства катализаторов на основе WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония

Изменение кислотности катализаторов в зависимости от температуры прокаливания представлено в табл. 3.12 и на рис. 3.12. При увеличении температуры прокаливания WO₃/ZrO₂ (содержание WO₃ 25 мас.%) от 700 до 1000°C наблюдается снижение общей кислотности от 237 до 57 мкмоль/г (табл. 3.12). Для образца с температурой прокаливания 700°C характерен широкий спектр термодесорбции аммиака с максимумом в области 200–215°C. Повышение

температуры до 850–950°C приводит к перераспределению кислотных центров. Можно выделить два типа центров: плечо в области 180–190°C и максимум термодесорбции при 255–260°C, близкий по своему положению к максимуму на спектрах термодесорбции аммиака для катализаторов 15WZ и 25WZ (рис. 3.9, в).

Таблица 3.12 – Кислотные свойства 25WZ с различной температурой прокаливания по данным ТПД аммиака

Температура прокаливания 25WZ, °C	Количество NH ₃ ,	
	мкмоль/г	мкмоль/м ²
700	237	3,4
850	164	3,0
950	111	3,1
1000	57	2,9

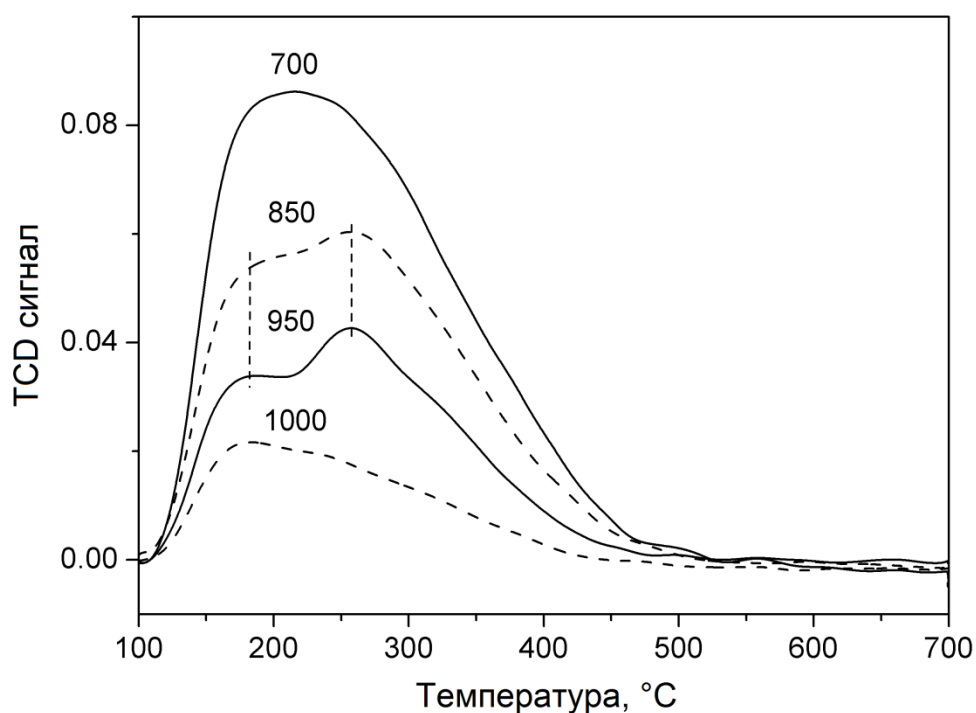


Рисунок 3.12 – Термодесорбция аммиака с поверхности WO₃/ZrO₂ (25 мас.% WO₃) с различной температурой прокаливания

3.2.4.3 Кислотные свойства Pt(Pd)/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием активного металла (платины и палладия)

По данным температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака (рис. 3.13), природа металла влияет на кислотность катализаторов по-разному.

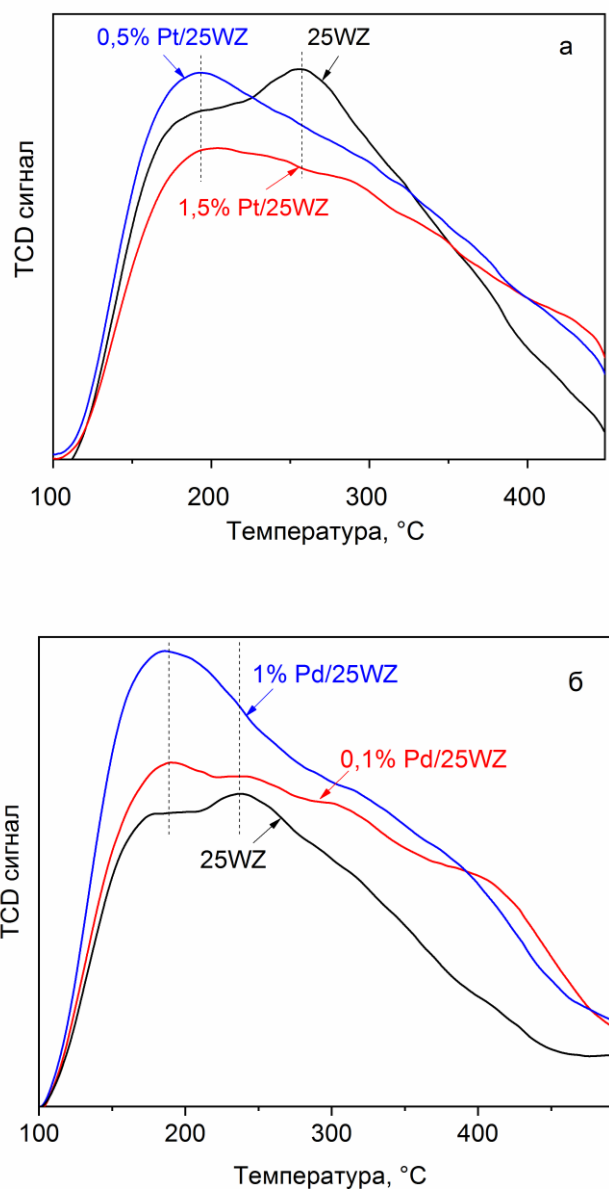


Рисунок 3.13 – Термодесорбция аммиака с поверхности WZ с добавками платины (а) и палладия (б)

При введении 0,5 мас.% платины наблюдается увеличение количества слабых кислотных центров максимумом термодесорбции аммиака при 190–200°C. С увеличением содержания платины до 1,5 мас.% количество десорбированного аммиака с поверхности WO₃/ZrO₂

уменьшается. При добавлении 0,1–1 мас.% палладия наблюдается увеличение слабых кислотных центров с максимумом при 190–200°C и сильных кислотных центров в области термодесорбции аммиака выше 250°C. При этом при введении обоих типов металлов наблюдается качественное изменение кислотности катализаторов, о чем свидетельствует изменение положения максимума термодесорбции аммиака на кривых ТПД (рис. 3.13). Увеличение количества слабых кислотных центров связано, по-видимому, с формированием дополнительного количества кислотных центров Льюиса в процессе восстановления катализаторов водородом.

Из данных, приведенных в табл. 3.13 следует, что введение платины в носитель до 1,5 мас.% приводит к снижению общей кислотности катализатора от 108 до 95 мкмоль/г. При этом увеличение концентрации платины на каждые 0,5 мас.% приводит к снижению кислотности катализатора в среднем на 4–5 мкмоль/г.

При добавлении палладия в количестве 0,1 мас.% количество десорбированного аммиака с поверхности катализатора увеличивается от 77 до 111 мкмоль/г. Повышение концентрации Pd до 1,0 мас.% приводит к увеличению кислотности до 123 мкмоль/г (табл. 3.13).

Таблица 3.13 – Кислотность катализаторов Pt/25WZ с различным содержанием платины по данным ТПД-NH₃

Содержание Pt, мас.%	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г	Содержание Pd, мас.%	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г
–	108	–	77
0,5	103	0,1	111
1,5	95	1,0	123

Дополнительно изменение кислотных свойств катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ в зависимости от содержания палладия было исследовано методом ИКС адсорбированного пиридина (табл. 3.14, рис. 3.14).

Таблица 3.14 – Влияние содержания палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ на кислотные свойства по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (катализаторы восстановлены при 300°C)

Содержание Pd, мас.%	ЛКЦ, мкмоль/г	ν , см ⁻¹	БКЦ, мкмоль/г	ν , см ⁻¹	ЛКЦ+БКЦ, мкмоль/г
–	10	1450	32	1541	42
0,05	39	1445	36	1536	75
0,1	45	1444	44	1537	89
1	43	1445	48	1539	91

На поверхности WO₃/ZrO₂ без палладия, восстановленного водородом при 300°C, присутствуют льюисовские (п.п. 1450 см⁻¹) и бренstedовские (п.п. 1541 см⁻¹) кислотные центры в количестве 10 и 32 мкмоль/г соответственно (табл. 3.14, рис. 3.14). Добавление в катализатор палладия в количестве 0,05 мас.% приводит к увеличению количества ЛКЦ в 4 раза (от 10 до 39 мкмоль/г).

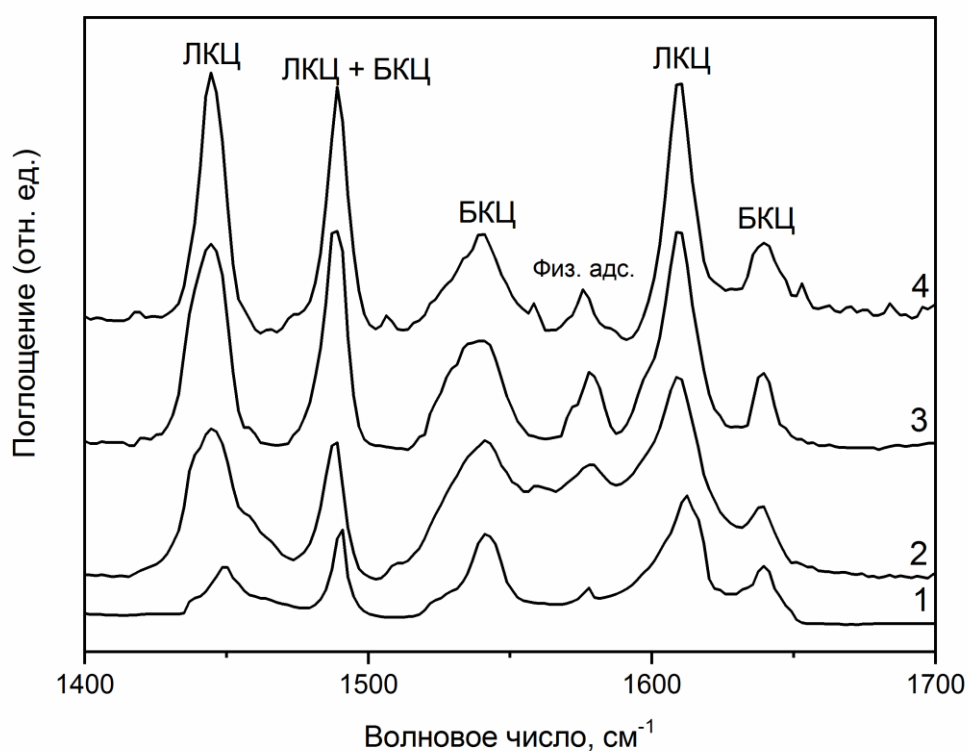


Рисунок 3.14 – ИК-спектры адсорбированного пиридина для катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием палладия (мас.%): 1 – без палладия; 2 – 0,05, 3 – 0,1, 4 – 1

Повышение концентрации палладия в катализаторах до 0,1–1 мас.% приводит к увеличению общей кислотности до 89–91 мкмоль/г (табл. 3.14). При этом при увеличении концентрации от 0,05 до 1 мас.% палладия наблюдается тенденция к росту количества, как БКЦ, так и ЛКЦ.

3.2.4.4 Влияние температуры восстановления Pt-, Pd-содержащих катализаторов на основе WO₃/ZrO₂ на кислотные свойства

Для обеспечения активной и стабильной работы катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ перед проведением реакции необходимо проводить процедуру восстановления катализаторов водородом. Влияние температуры восстановления катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ на кислотные свойства представлены в табл. 3.15, на рис. 3.15, 3.16.

Таблица 3.15 – Кислотные свойства катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ с различной температурой восстановления по данным ИКС адсорбированного пиридина

T(H ₂), °C	Pd/WO ₃ /ZrO ₂		Pt/WO ₃ /ZrO ₂		
	ЛКЦ	БКЦ	ЛКЦ-1	ЛКЦ-2	БКЦ
	мкмоль/г (ν, см ⁻¹)	мкмоль/г (ν, см ⁻¹)	мкмоль/г (ν, см ⁻¹)	мкмоль/г (ν, см ⁻¹)	мкмоль/г (ν, см ⁻¹)
300	43 (1445)	48 (1539)	21 (1445)	3 (1453)	48 (1538)
500	14 (1445)	14 (1537)	33 (1446)	5 (1452)	36 (1538)

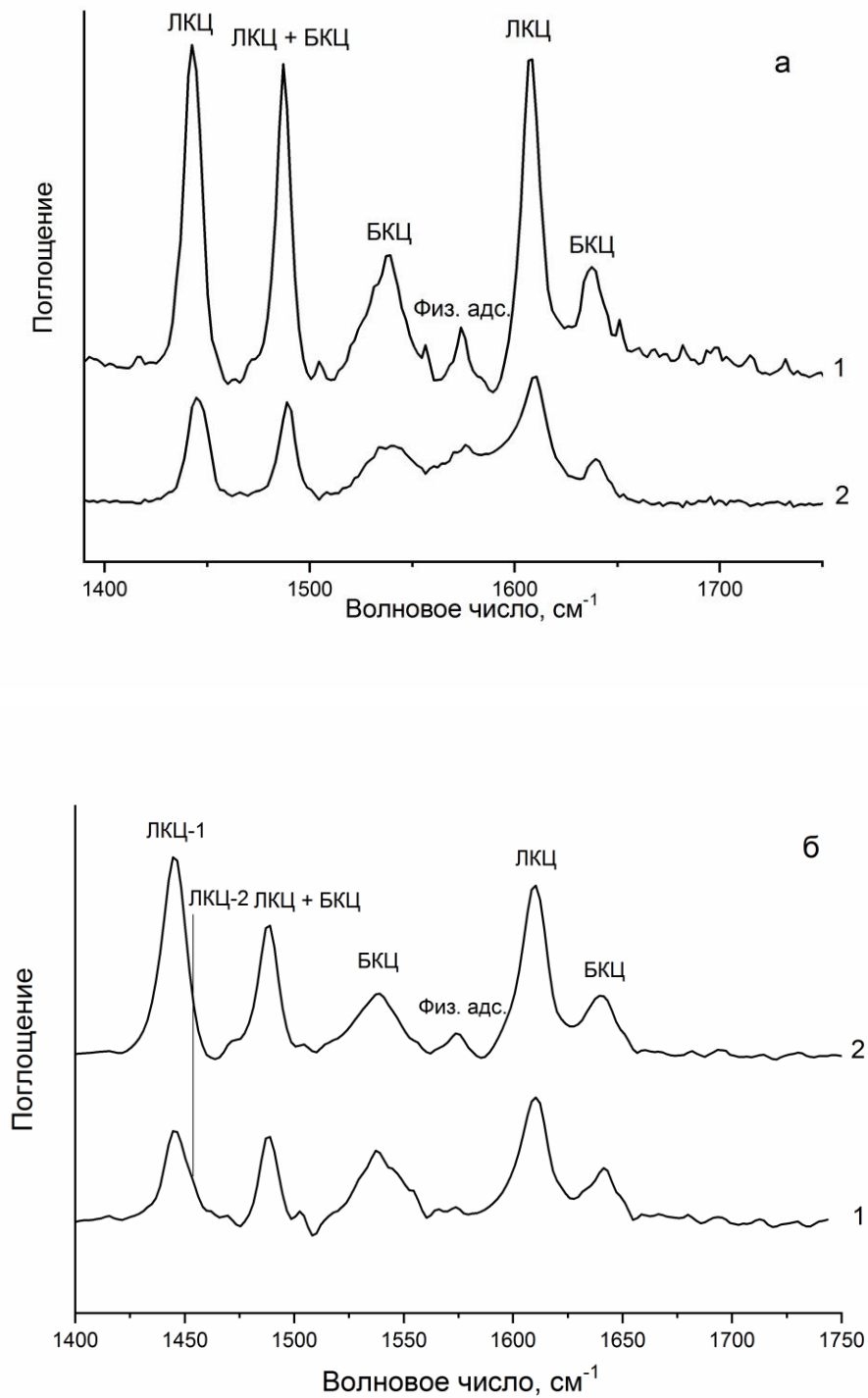


Рисунок 3.15 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на поверхности катализаторов: а – Pd/WO₃/ZrO₂; б – Pt/WO₃/ZrO₂, восстановленных при: 1 – 300°C; 2 – 500°C

Из табл. 3.15 видно, что с увеличением температуры восстановления катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ от 300 до 500°C общее число кислотных центров практически не меняется и составляет 72–74 мкмоль/г, при этом наблюдается снижение числа БКЦ в 1,3 раза (с 48 до 36 мкмоль/г) и увеличение количества как слабых ЛКЦ, так и более сильных в 1,6–1,7 раз.

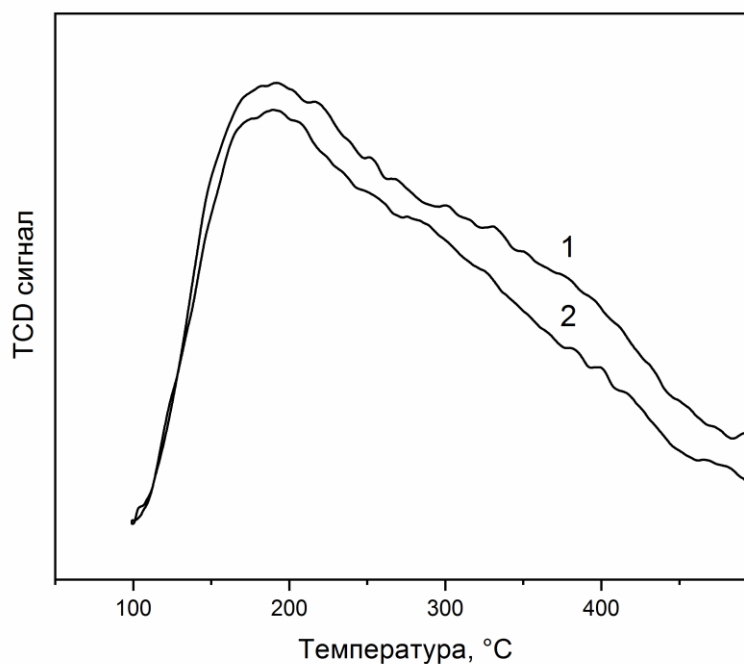


Рисунок 3.16 –Термопрограммируемая десорбция аммиака с поверхности Pd/WO₃/ZrO₂, восстановленного при: 1 – 300°C; 2 – 500°C

Для катализатора Pd/WO₃/ZrO₂ при повышении температуры восстановления от 300 до 500°C наблюдается снижение общей кислотности катализатора: количество БКЦ снижается от 43 до 14 мкмоль/г, ЛКЦ – от 48 до 14 мкмоль/г. По данным ТПД аммиака при увеличении температуры восстановления Pd/WO₃/ZrO₂ от 300 до 500°C также наблюдается снижение общей кислотности, выраженной количеством десорбированного аммиака, от 123 до 104 мкмоль/г (рис. 3.16).

3.2.5 Термопрограммируемое восстановление катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂

Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) проводили на приборе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности. Образцы восстанавливали в токе 10 об.% H₂ в аргоне со скоростью нагрева 10°/мин до 450°C и регистрировали спектры поглощения водорода.

На рис. 3.17, 3.18 представлены данные ТПВ для катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂. Предполагается [174, 329], что восстановление в системах WO₃/ZrO₂ может проходить ступенчато по схеме: WO₃ → WO_{2,9} → WO₂ → W. Первая стадия протекает при 300–500°C, вторая в области температур 550–700°C и при 750–850°C происходит восстановление диоксида вольфрама до металлического W. Таким образом, на представленных спектрах ТПВ (рис. 3.17) поглощение водорода выше 300°C относится к частичному восстановлению атомов вольфрама WO₃ → WO_{2,9} [174, 329].

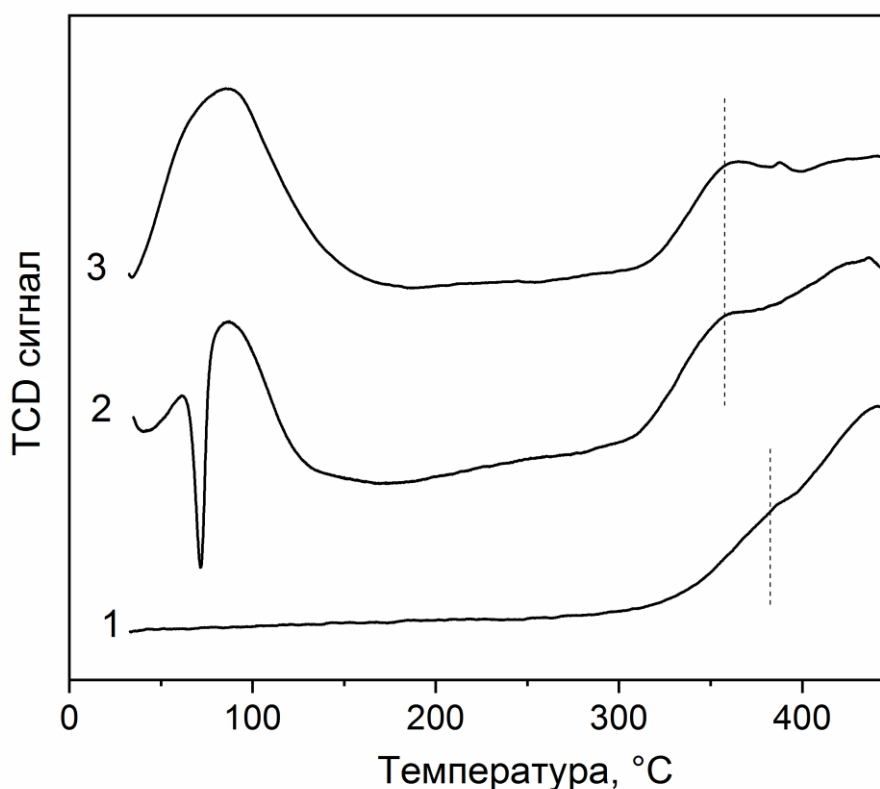


Рисунок 3.17 – Температурно-программируемое восстановление: 1 – 25WZ; 2 – 1 мас.% Pd/25WZ; 3 – 1,5 мас.% Pt/25WZ

Для катализаторов, содержащих палладий и платину, профиль ТПВ характеризуется наличием двух областей восстановления: до 300°C – в данной области протекают процессы восстановления Pd и Pt [327, 329, 346]; в области выше 300°C процессы восстановления вольфрама [174, 329].

Для катализаторов WO₃/ZrO₂, содержащих Pd и Pt, на профилях ТПВ в области выше 300°C, наблюдается качественное изменение спектра по сравнению с WO₃/ZrO₂. Для Pt-, Pd-содержащих образцов наблюдается увеличение поглощенного водорода в области температур

350–390°C по сравнению с WO_3/ZrO_2 без металлов, что может свидетельствовать о способствовании протекания восстановления вольфрама в катализаторах в присутствии атомов палладия и платины (рис. 3.17).

На рис. 3.18 представлены спектры ТПВ, полученные в области температур до 300°C, для Pd-, Pt-содержащих вольфраматциркониевых катализаторов с различным содержанием активного металла.

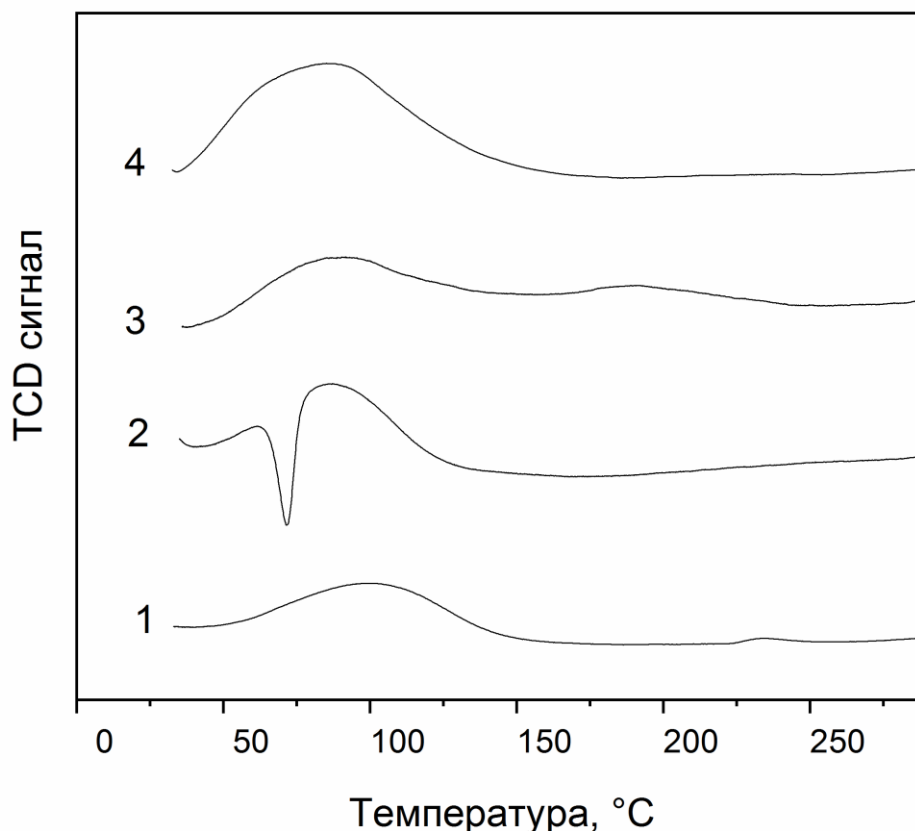


Рисунок 3.18 – Термопрограммируемое восстановление катализаторов Pd(Pt)/ WO_3/ZrO_2 с содержанием: 1 – 0,1% Pd; 2 – 1% Pd; 3 – 0,5% Pt; 4 – 1,5% Pt

Спектр ТПВ для вольфраматциркониевого катализатора с содержанием палладия 0,1 мас.% характеризуется наличием максимума около 100°C, относящийся к восстановлению оксидных форм Pd [347, 348]. При увеличении концентрации палладия до 1 мас.% на профиле ТПВ наблюдается присутствие максимума при 80°C и отрицательного пика при 70°C. Максимум при 80°C свидетельствует о восстановлении оксидных форм палладия, а отрицательный пик при 70°C относится к выделению водорода, образующегося при разложении β -фазы гидроксида палладия [347, 348].

Введение Pt в WO_3/ZrO_2 в количестве 0,5 мас.% приводит к появлению на кривой ТПВ двух максимумов 85 и 190°C (рис. 3.18). Температурный максимум при 85°C относится к восстановлению Pt^{4+} до Pt^{2+} [327, 349]. Максимум на спектре ТПД для Pt-содержащего образца в области 190°C, вероятней всего, обусловлен сильным взаимодействием атомов Pt с поверхностью вольфраматсодержащего диоксида циркония ввиду невысокой концентрации Pt в катализаторе, что затрудняет процессы восстановления платины. Для образца с содержанием платины – 1,5 мас.% в этой области наблюдается четкий максимум при 85°C (восстановление Pt^{4+} до Pt^{2+}).

3.2.6 Зарядовое состояние активных металлов (платины, палладия) в вольфраматциркониевых катализаторах

Исследование зарядового состояния металлов в катализаторах проводили методом ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

ИК-спектроскопию проводили с использованием приставки диффузного отражения DRS-8000, которой оборудован спектрометр Shimadzu 8300. Для регистрации спектров образцы брали в виде фракции 0,2–0,7 мм. Катализаторы предварительно прокаливали на воздухе и восстанавливали водородом при температуре 300–450°C в зависимости от требуемых условий, затем проводили вакуумирование при тех же температурах. После вакуумирования проводили адсорбцию CO при давлении 13,33 кПа при 25°C с последующими стадиями откачки CO при 25, 100 и 200°C.

Исследование катализаторов методом РФЭС проводилось на электронном спектрометре KRATOS ES-300 (Kratos Analytical) с возбуждением Mg K α излучения (1253,6 эВ) в FAT-режиме с энергией пропускания анализатора электронов 25÷50 эВ. Перед спектроскопическими измерениями образцы вакуумировались в камере подготовки до 10^{-5} Па, после чего передвигались в камеру анализатора, где базовый вакуум составлял 10^{-7} Па. Для калибровки энергетической шкалы в качестве внутреннего стандарта использовалась энергия связи C1s (285 эВ).

3.2.6.1 Зарядовое состояние платины в катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂

Влияние условий обработки катализатора на зарядовое состояние платины было исследовано методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве зонда молекул СО (табл. 3.16, рис. 3.19).

На рис. 3.19 представлены спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на катализаторе Pt/WO₃/ZrO₂, который перед измерениями спектров СО_{адс} был прокален в токе воздуха при 450°C (спектры *а*), после прокалики был восстановлен водородом при 300°C (спектры *б*). Спектры СО_{адс} на катализаторе, который был восстановлен водородом при 300°C, без предварительной прокалики в токе воздуха, показаны на рис. 3.19 (*в*).

На спектре прокаленного при 450°C образца наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 2194 и 2144 см⁻¹, относящиеся к комплексам СО с заряженной платиной Pt⁴⁺ и Pt²⁺ соответственно [36]. При этом полоса поглощения в области 2139 см⁻¹ также относится к комплексам молекул СО с Pt²⁺, что свидетельствует о неоднородности платины в зарядовом состоянии Pt²⁺. Подобного рода неоднородности могут быть связаны либо с существованием на поверхности нескольких типов энергетически неоднородных центров, либо с проявлением сил отталкивания между адсорбированными молекулами [350, 351]. На спектре наблюдаются менее интенсивные полосы в области 2088–2093 см⁻¹, относящиеся к комплексам СО с восстановленной платиной Pt⁰. Также присутствует полоса 2105 см⁻¹, относящаяся к комплексам СО с платиной с частичным зарядом Pt^{δ+} и п.п. 2155 см⁻¹, относящаяся согласно [111, 352] к линейному комплексу СО с Pt⁺-ионами, которые могут быть включены в приповерхностные комплексы (O–Pt)–СО. П.п. 2023 см⁻¹, наблюдающаяся на спектре до напуска СО, вероятно, относится к обертому валентного колебания фрагмента W=O вольфраматных кластеров [178].

После восстановления прокаленного при 450°C катализатора водородом полосы поглощения 2193 см⁻¹ и 2142 см⁻¹, относящиеся к комплексам СО с Pt⁴⁺ и Pt²⁺ соответственно, продолжают наблюдаться, но с меньшей интенсивностью. При этом на всех спектрах присутствуют широкие полосы поглощения в области 2070–2093 см⁻¹, относящиеся к комплексам СО с восстановленной платиной Pt⁰. Наблюдающийся при этом постепенный сдвиг полосы поглощения от 2093 см⁻¹ до 2070 см⁻¹ при последовательном вакуумировании катализатора от 25 до 200°C свидетельствует о дипольном взаимодействии в адсорбированном слое молекул СО на атомах Pt⁰. Для данного образца также наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к комплексам СО с платиной в частичном зарядовом состоянии Pt^{δ+} (2109 см⁻¹).

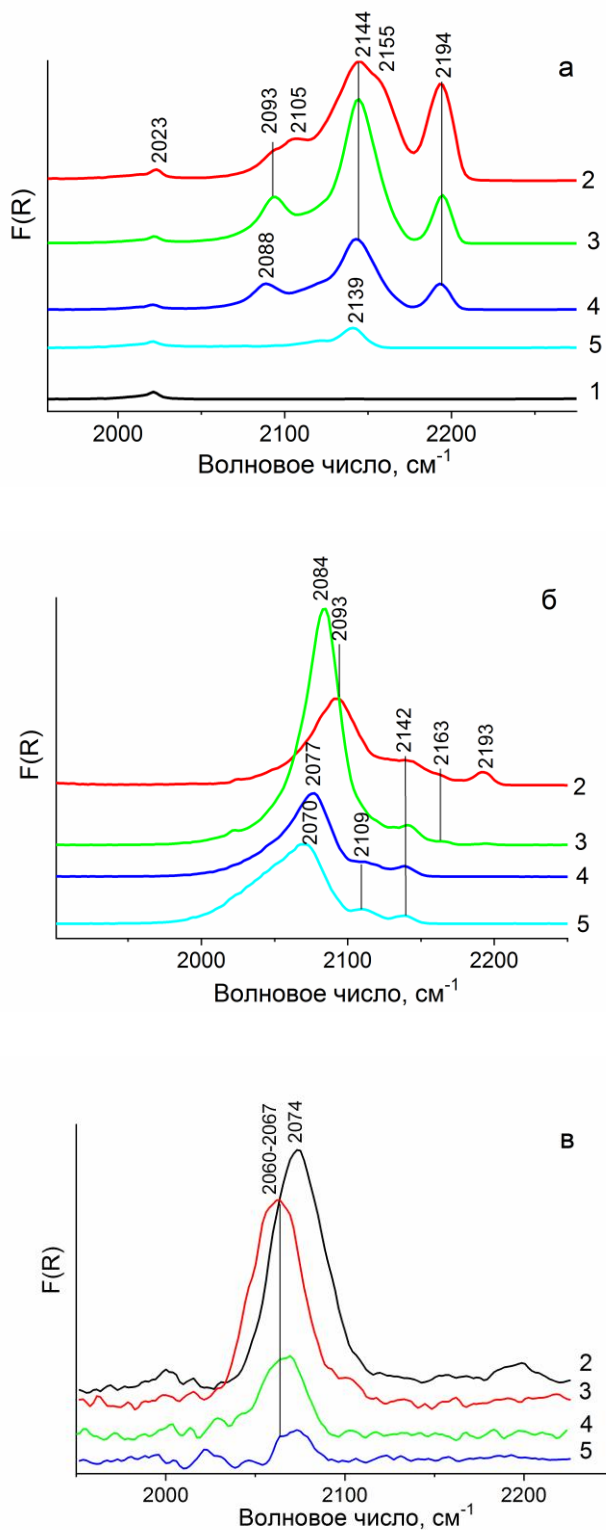


Рисунок 3.19 – ИК-спектры диффузного отражения ($\text{CO}_{\text{адс.}}$) для Pt/WZ (содержание Pt – 1 мас.%): *а* – прокален в токе воздуха при 450°C ; *б* – прокален в токе воздуха при 450°C и восстановлен водородом при 300°C ; *в* – восстановлен водородом при 300°C . Цифрами обозначены спектры: после вакуумирования образца при 450°C (1); после адсорбции CO при давлении 100 торр при 25°C (2); после адсорбции CO и вакуумирования при 25°C (3), 100°C (4) и 200°C (5)

Таблица 3.16 – Зарядовое состояние платины в катализаторе Pt/WO₃/ZrO₂ в зависимости от условий термоактивации по данным ИК-спектроскопии CO_{адс} (содержание Pt в катализаторе 1 мас.%)

Условия обработки катализатора	O ₂ (450°C)	O ₂ (450°C) H ₂ (300°C)	H ₂ (300°C)
Зарядовое состояние Pt	Полоса поглощения, см ⁻¹		
Pt ⁴⁺	2194	2193	–
Pt ²⁺	2139–2144	2142	–
Pt ^{δ+}	2105	2109	–
Pt ⁺	2155	2163	–
Pt ⁰	2088–2093	2070–2077, 2084–2093	2060–2067, 2074

Из рис. 3.19 (в) видно, что для восстановленного катализатора без предварительного прокаливания в токе воздуха, наблюдаются широкие полосы поглощения, характерные для комплексов CO с Pt⁰ (п.п. 2060–2067 и 2074 см⁻¹). Причем полосы поглощения для комплексов CO с атомами платины в состоянии Pt⁰ смещены в область более низких частот по сравнению с полосами поглощения для комплексов CO с Pt⁰ в образце с предварительным прокаливанием (п.п. 2077, 2084, 2093 см⁻¹) (см. рис. 3.19, б).

Данные РФЭС по зарядовому состоянию платины в катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ приведены на рис. 3.20.

Как видно из рис. 3.20, в прокаленном катализаторе платина находится в заряженном состоянии Pt²⁺ – энергия связи Pt 4f_{7/2} 72,6 эВ [154, 327]. При обработке прокаленного в токе воздуха катализатора водородом при 300°C появляется металлическая Pt⁰ с энергией связи Pt 4f_{7/2} 71,2 эВ, которая составляет примерно 60–70% от общего количества платины в поверхностном слое катализатора. Остальные атомы платины находятся в состоянии Pt²⁺.

Полученные результаты ИК-спектроскопии и РФЭС свидетельствуют, что поверхностные атомы Pt в Pt/WO₃/ZrO₂ катализаторах неоднородные и их зарядовое состояние может быть описано существованием набора состояний, включая атомы Pt⁰, Pt⁴⁺, Pt²⁺, Pt^{δ+}. Причем набор состояний Pt можно изменять в определенных пределах на стадиях окислительно-восстановительной активации катализаторов.

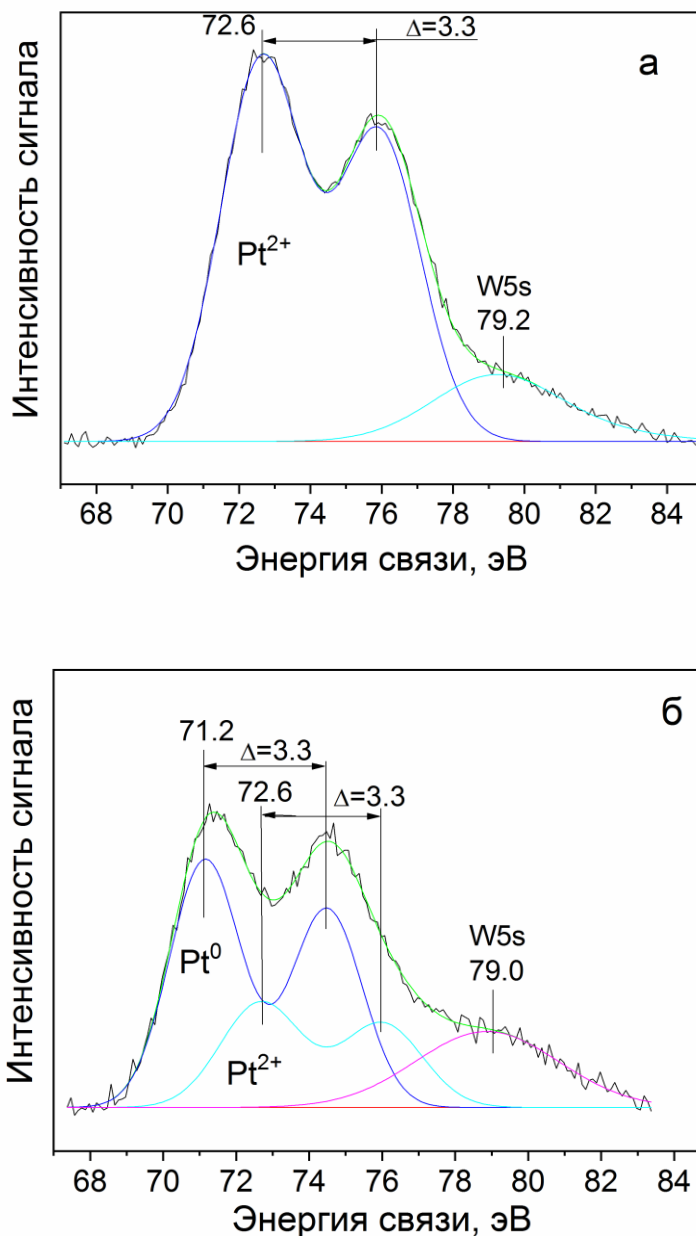


Рисунок 3.20 – РФЭ-спектры района Pt4f для катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ после различных условий обработки: (а) – прокаливание в токе воздуха при 450°C; (б) – прокаливание в токе воздуха при 450°C с последующим восстановлением водородом при 300°C

3.2.6.2 Зарядовое состояние палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂

Исследование зарядового состояния палладия в вольфраматциркониевых катализаторах было проведено методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО с применением методики

диффузного отражения. На рис. 3.21 представлены спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на катализаторе Pd/WO₃/ZrO₂, который перед измерениями спектров CO_{адс} был прокален в токе воздуха при 450°C (спектры *а*), после прокалики был восстановлен водородом при 300°C (спектры *б*). Спектры CO_{адс} на катализаторе, который был восстановлен водородом при 300°C, без предварительного прокаливания в токе воздуха, показаны на рис. 3.21 (*в*).

В табл. 3.17 приведены данные по зарядовому состоянию палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ в зависимости от условий термической активации.

На спектре прокаленного при 450°C образца наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 2130–2134 см⁻¹, относящиеся к комплексам CO с заряженным палладием Pd⁺ и полоса 2176 см⁻¹, характерная для комплексов CO с Pd²⁺ [232, 353]. П.п. 2022 см⁻¹ относится к антисимметричному колебанию CO в комплексе Pd⁺(CO)₂ [232, 353]. Также на спектрах наблюдается плечо с п.п. 2122 см⁻¹, которая свидетельствует о наличии комплексов CO с частично заряженными атомами палладия Pd^{δ+} [352, 353].

После восстановления прокаленного при 450°C катализатора водородом полосы поглощения 2143 см⁻¹ и 2177 см⁻¹, относящиеся к комплексам CO с Pd⁺ и Pd²⁺ соответственно, продолжают наблюдаться, но с меньшей интенсивностью. При этом на всех спектрах присутствуют широкие полосы поглощения в области 1960–1985 см⁻¹ и полоса 2052 см⁻¹, относящиеся к комплексам CO с металлическим Pd⁰.

Из рис. 3.21 (*в*) видно, что для восстановленного катализатора без предварительного прокаливания в воздухе, наблюдаются широкие полосы поглощения, характерные для комплексов CO с Pd⁰ (п.п. 1944 и 2060 см⁻¹).

Полученные результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют, что поверхностные атомы Pd в Pd/WO₃/ZrO₂ катализаторах неоднородные и их зарядовое состояние может быть описано существованием набора состояний, включая атомы Pd⁰, Pd⁺, Pd²⁺, Pd^{δ+}. При этом набор состояний Pd можно изменять в определенных пределах на стадиях окислительно-восстановительной активации катализаторов.

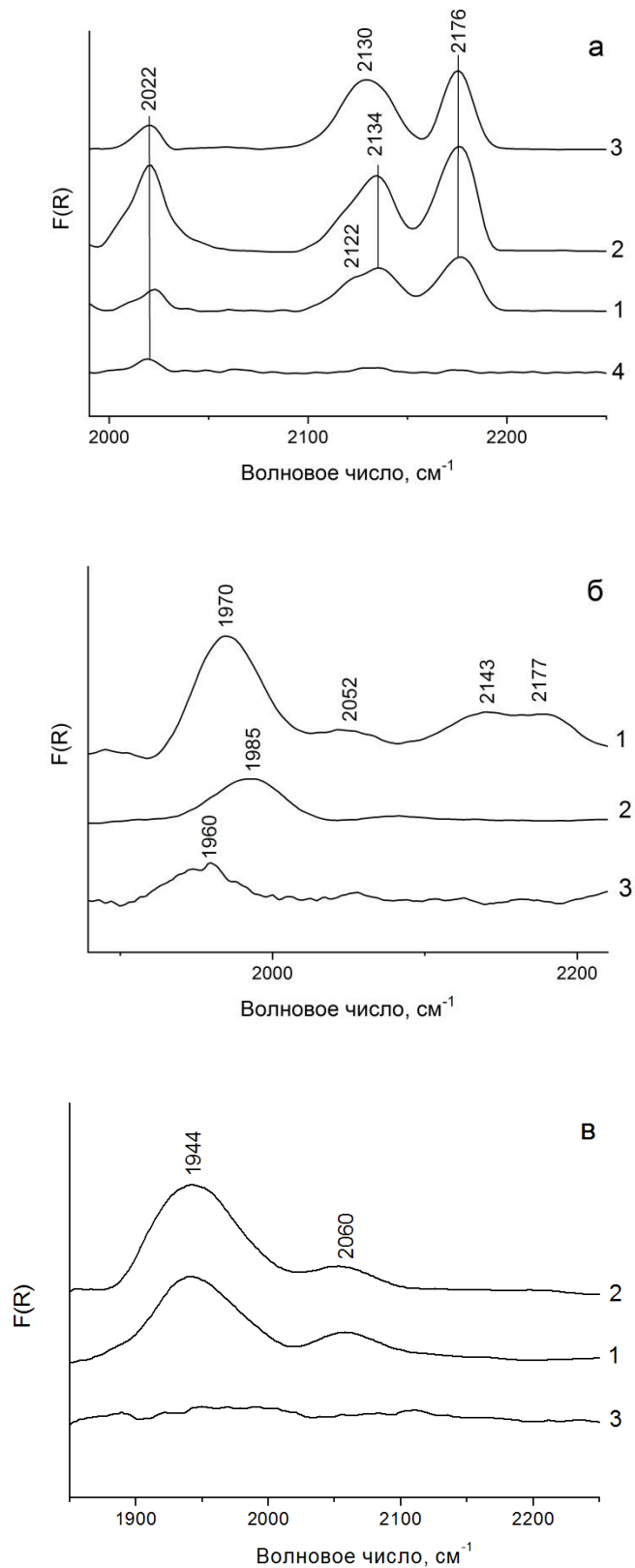


Рисунок 3.21 – ИК-спектры диффузного отражения ($\text{CO}_{\text{адс.}}$) для Pd/WZ (содержание Pd – 1 мас.%): *a* – прокален в токе воздуха при 450°C; *б* – прокален в токе воздуха при 450°C и восстановлен водородом при 300°C; *в* – восстановлен водородом при 300°C. Цифрами

обозначены спектры: после адсорбции СО при давлении 20 торр при 25°C (1); после адсорбции СО и вакуумирования при 25°C(2), 100°C (3) и 200°C (4)

Таблица 3.17 – Зарядовое состояние палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ (содержание Pd 1 мас.%) по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО

Условия термической обработки катализатора	O ₂ – 450°C	O ₂ – 450°C H ₂ – 300°C	H ₂ – 300°C
Зарядовое состояние Pd	Полоса поглощения, см ⁻¹		
Pd ⁰	–	1960-1985, 2052	1944, 2060
Pd ^{δ+}	2122	–	–
Pd ⁺	2022, 2130-2134	2143	–
Pd ²⁺	2176	2177	–

3.2.7 Исследование форм адсорбированного водорода на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ методом (O₂-H_{хем}) титрования

Для исследования влияния состояния платины на адсорбцию водорода использовался метод кислородного-водородного титрования и адсорбции кислорода.

В табл. 3.18 и 3.19 показаны величины поглощения кислорода из данных (O₂-H_{хем}) титрования и O₂-хемосорбции. Из адсорбционных данных были рассчитаны количества адсорбированного водорода, приходящиеся на один поверхностный атом платины в каждом катализаторе. Для расчета использовали правило, согласно которому количество израсходованного на титрование кислорода равно сумме, состоящей из количества хемосорбированного на платине кислорода и количества кислорода, израсходованного на превращение адсорбированного на платине водорода с образованием воды, которое можно записать соотношением:

$$OT = OC + \frac{1}{2} HC,$$

где OT – расход кислорода на титрование, ат. O/ат. Pt;_i

OC – расход кислорода на хемосорбцию платиной, ат. O/ат. Pt;_i

НС – количество хемосорбированного на платине водорода, ат. Н/ат. Pt_t (Pt_t – общее число атомов платины в катализаторе).

При отнесении величин Н/Pt_t к дисперсности платины (расчет на один поверхностный атом Pt_s) в табл. 3.18 и 3.19 получено количество атомов водорода, адсорбированных одним поверхностным атомом платины в изученной серии катализаторов.

Из табл. 3.18 видно, что с увеличением концентрации платины в вольфраматциркониевых катализаторах от 0,3 до 2,0 мас.% способность поверхностных атомов платины адсорбировать водород уменьшается – соотношение Н/Pt_t снижается от 1,5 до 1,2.

В табл. 3.19 показаны результаты кислородно-водородного титрования для вольфраматциркониевых катализаторов с различными условиями термической активации.

Таблица 3.18 – Адсорбционные характеристики платины в катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием Pt (катализаторы прокалены при 450°C и восстановлены при 300°C)

Содержание Pt, мас. %	Дисперсность Pt _s [*] /Pt _t ^{**} , %	поглощение кислорода, ат. О/ат. Pt _t		Н/Pt _t	Н/Pt _s
		ОТ	ОС		
0,3	0,53	0,80	0,41	0,78	1,47
0,5	0,51	0,76	0,37	0,78	1,53
1,0	0,71	1,07	0,54	1,06	1,49
2,0	0,68	1,02	0,62	0,80	1,18

* количество поверхностных атомов платины

** общее количество атомов платины

Таблица 3.19 – Адсорбционные характеристики платины в катализаторах 1%Pt/WO₃/ZrO₂ с различными условиями термической активации

Образец	Дисперсность Pt _s [*] /Pt _t ^{**} , %	поглощение кислорода, ат. О/ат. Pt _t		Н/Pt _t	Н/Pt _s
		ОТ	ОС		
без прок. в O ₂ H ₂ -300°C	0,60	0,90	0,60	0,60	1,00
O ₂ -450°C H ₂ -300°C	0,71	1,07	0,54	1,06	1,49

Видно (табл. 3.19), что для катализатора Pt/WO₃/ZrO₂, восстановленного водородом при 300°C без предварительного прокаливания в токе воздуха, отношение H/Pt_s равно единице, согласно [148, 150] данная стехиометрия характерна для платины в металлической форме.

В случае предварительно прокаленного в токе воздуха катализатора при 450°C перед восстановлением видно, что отношение H/Pt_s увеличивается до 1,5. Согласно [148, 150] если отношение H/Pt_s больше единицы, в катализаторах наряду с металлической платиной присутствуют заряженные атомы платины, которые способны адсорбировать два атома водорода на один атом платины.

3.2.8 Микроскопические исследования катализатора Pt/WO₃/ZrO₂

Исследования морфологии поверхности катализатора проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6610LV, оснащенный энергодисперсионным анализатором IncaX-act.

Исследование образцов просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМВР) проведено на приборе JEM 2010 (JEOL) с рабочей энергией электронов 200 кэВ и предельным разрешением 0,14 нм. Для проведения ПЭМВР подготовка образцов проводилась диспергированием в растворе метанола, затем гидросмесь метанола подвергалась сушке, после чего полученная эмульсия помещалась на пленку из пористого углерода, закрепленную на медной решетке.

На рис. 3.22 приведен снимок СЭМ катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ (а) и локальный химический анализ (б–г) для участка, представленного на рис. 3.22,а.

Видно, что распределение атомов вольфрама и циркония в катализаторе является равномерным (рис. 3.22 в, г). Это подтверждается данными энерго-дисперсионного анализа (рис. 3.23), согласно которым содержание оксидов циркония и вольфрама составляют 75,48 и 24,52 % соответственно.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии платина в вольфраматциркониевом катализаторе находится в высокодисперсном состоянии с размером частиц 2,26–2,33 нм (рис. 3.24).

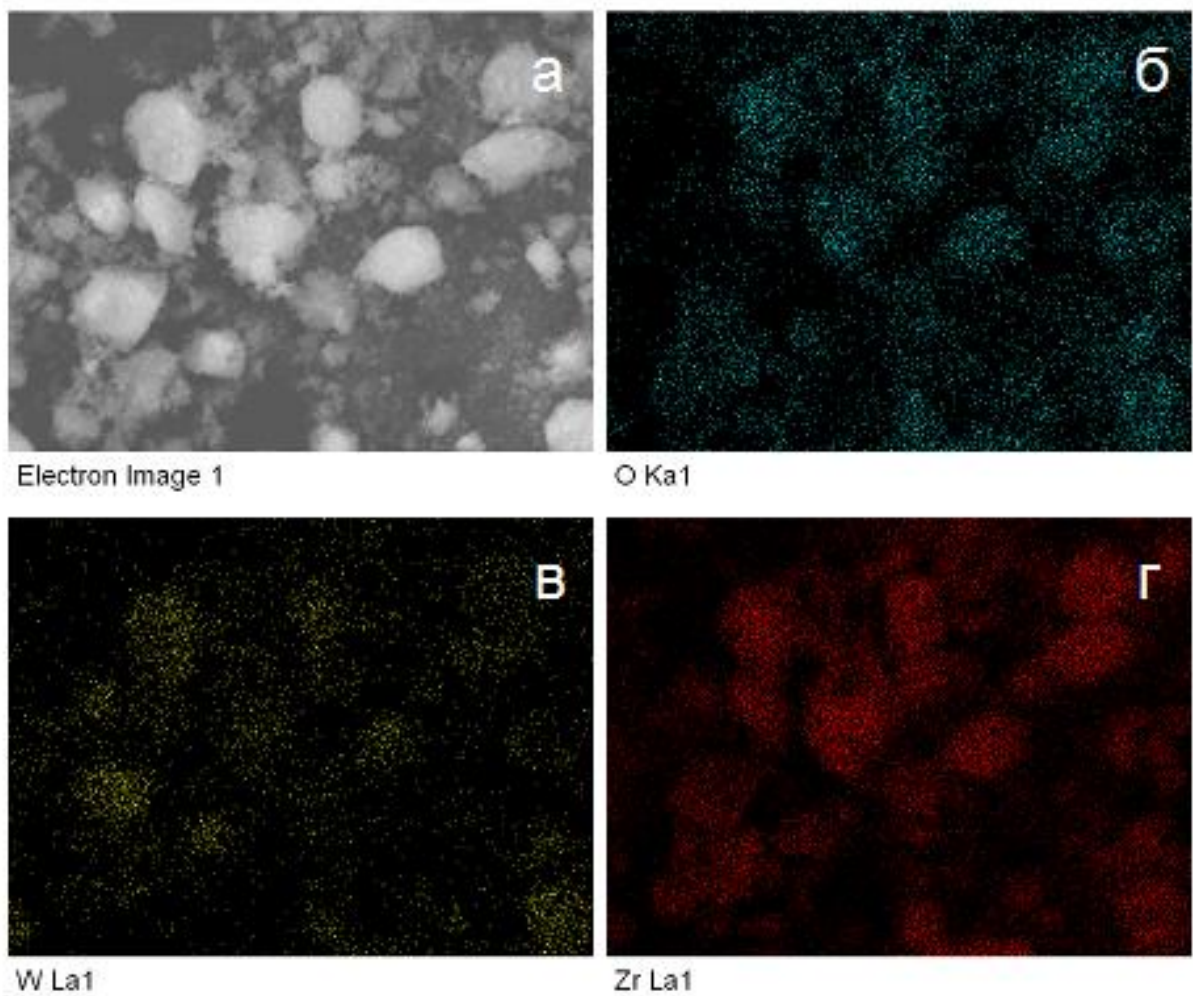


Рисунок 3.22 – Микрофотография СЭМ вольфраматциркониевого катализатора (а) и химическое картирование атомов кислорода (б), вольфрама (в) и циркония (г)

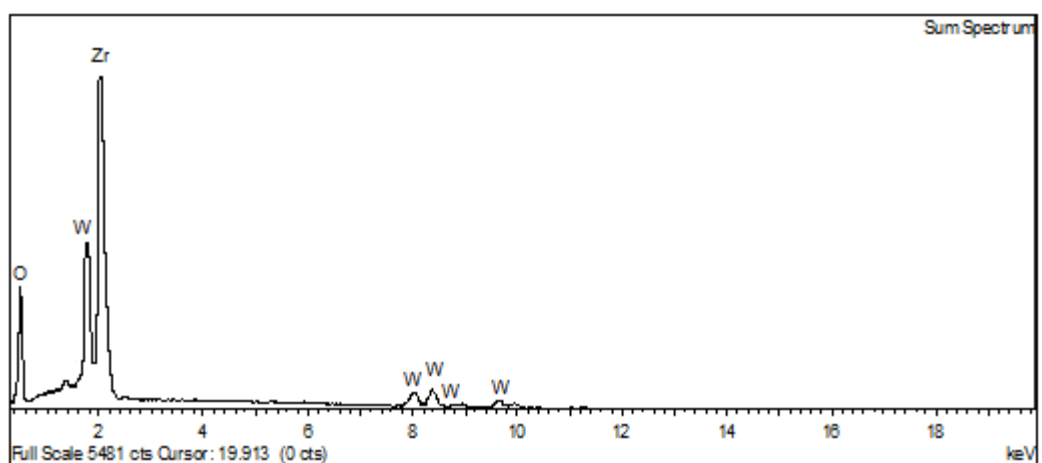


Рисунок 3.23 – Спектр EDX для участка катализатора Pt/WO₃/ZrO₂, представленного на рис. 3.23 (а)

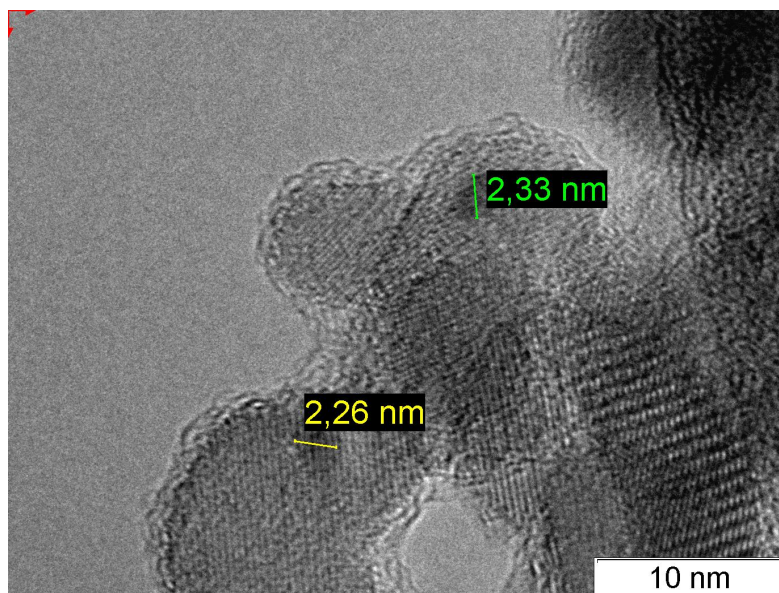


Рисунок 3.24 – Микрофотография ПЭМ катализатора Pt/WO₃/ZrO₂

3.2.9 Изомеризация гептана

Каталитические испытания образцов проводились на проточной установке с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным внутри оси реактора термодинамическим карманом. Условия испытаний: давление 1,5 МПа, мольное отношение H₂/СН = 3, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) = 1 ч⁻¹ (см. раздел 6.3.1).

3.2.9.1 Изомеризация гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием оксида вольфрама

Показатели изомеризации гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием оксида вольфрама представлены в табл. 3.20, 3.21 и на рис. 3.25, 3.26. Катализатор Pt/ZrO₂ в диапазоне температур 140–220°C является неактивным (рис. 3.25). Добавление в катализатор 10–25 мас.% WO₃, приводит к увеличению активности, при дальнейшем повышении концентрации WO₃ до 30–35 мас.% активность катализатора снижается. Снижение активности образцов с содержанием 30–35 мас.% WO₃ сопровождается уменьшением доли тетрагональной фазы ZrO₂ (таблица 3.8).

Таблица 3.20 – Распределение продуктов реакции на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием WO₃

Продукты реакции	Содержание WO ₃ , мас.%					
	10	15	20	25	30	35
Продукты изомеризации (мас.%)						
гептан	85,5	27,5	18,8	15,9	20,7	57,1
2-метилгексан	4,9	18,3	18,6	18,6	20,1	13,9
3-метилгексан	4,7	17,9	18,2	18,0	19,5	13,7
3-этилпентан	0,3	1,2	1,2	1,1	1,3	0,9
2,2-диметилпентан	0,1	2,0	2,4	2,6	2,2	0,6
2,3-диметилпентан	1,5	7,4	7,7	7,8	8,3	5,0
2,4-диметилпентан	1,3	7,0	7,3	7,5	7,8	4,4
3,3-диметилпентан	0,1	1,9	2,4	2,6	2,1	0,6
2,2,3-триметилбутан	0,1	1,6	1,9	2,1	1,9	0,6
Продукты крекинга (мас.%)						
метан + этан	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
пропан	0,2	3,6	5,9	5,7	4,5	0,8
изобутан	0,3	7,0	10,0	10,9	7,6	1,4
бутан	0,0	0,4	0,5	0,6	0,4	0,1
пентаны	0,1	2,0	2,5	3,3	1,7	0,3
гексаны	0,6	1,9	2,3	3,0	1,6	0,3
Нафтены	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Примечание. Условия: T=170°C, P = 1,5 МПа, мольное отношение H₂/гептан = 3, ОСПС = 1 ч⁻¹.

Видно, что наименее активным среди вольфраматсодержащих образцов является катализатор с содержанием WO₃ 10 мас.%, для которого содержание фазы *t*-ZrO₂ минимально среди изученных образцов и составляет 66 % (табл. 3.8). Повышение концентрации WO₃ до 15 мас.% существенно увеличивает активность катализатора и выход ДТМЗ-изомеров (рис. 3.25, 3.26). Это связано с изменением кислотных свойств катализатора – на профиле ТПД формируется максимум термодесорбции аммиака при 260°C (рис. 3.9) и наблюдается рост соотношения БКЦ/ЛКЦ по данным ИКС адсорбированных молекул СО и пиридина (табл. 3.11).

Активность катализатора, выраженная степенью конверсии гептана, увеличивается с повышением доли *t*-ZrO₂ в катализаторах и достигает максимума в присутствии катализатора с содержанием WO₃ 25 мас.% (рис. 3.25, 3.26) и долей тетрагональной фазы диоксида циркония 94% (табл. 3.8). В присутствии данного катализатора при температуре реакции 170°C достигается конверсия 84,0%, выход стабильного катализата – 82,8 мас.%, при этом выход целевых продуктов реакции – высокооктановых ДТМЗ-изомеров гептана – составляет 22,8 мас.% (табл. 3.21). При дальнейшем повышении концентрации WO₃ до 30–35 мас.% наблюдается снижение доли *t*-ZrO₂ до 68–89 % и увеличение доли фазы *m*-WO₃ 11–32 % (табл.

3.8), что приводит к снижению активности катализаторов и уменьшению выхода ДТМЗ-изомеров (рис. 3.26, табл. 3.20, 3.21).

Таблица 3.21–Показатели реакции изомеризации гептана на катализаторах Pt/xWZ(800) (содержание Pt – 1 мас.%, для каждого катализатора приведены показатели при температуре реакции, обеспечивающей максимальный выход ДТМЗ-изомеров)

Катализатор	10WZ	15WZ	20WZ	25WZ	30WZ	35WZ
Температура, °С	220	180	170	170	180	200
Конверсия, %	79,0	81,1	81,2	84,0	85,8	82,9
Селективность изомеризации, %	69,1	74,3	73,8	71,9	70,5	71,1
Выход суммы изомеров, мас.%	54,5	60,3	59,9	60,4	60,5	59,0
Выход ДТМЗ*, мас.%	18,5	21,7	21,9	22,8	22,7	21,9
Выход C ₅₊ , мас.%	79,8	83,7	83,7	82,8	79,8	80,7
Глубина изомеризации**, %	24,4	27,4	27,7	29,8	30,4	28,8
Крекинг***, мас.%	20,2	16,3	16,3	17,2	20,2	19,3

Примечание. Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/СН = 3 (мол.).

* Ди- и триметилзамещенные изомеры гептана

** ДТМЗ/Σ C₇

*** Углеводороды C₁-C₄

Как видно из рис. 3.9 (б) особенностью кислотных свойств малоактивных катализаторов в изомеризации гептана (с содержанием WO₃ 10 и 35 мас.% и долей *t*-ZrO₂ 66–68%) является наличие максимума термодесорбции аммиака при 245°С, в то время как для активных катализаторов изомеризации (с содержанием WO₃ 15 и 25 мас.% и долей *t*-ZrO₂ 73–94%) характерным является максимум термодесорбции аммиака при температуре около 260°С (рис. 3.9, в). Следует отметить, что смещение максимума термодесорбции аммиака от 245 °С до 260 °С (для катализаторов с содержанием WO₃ 10 и 15 мас.% соответственно) сопровождается увеличением соотношения БКЦ/ЛКЦ (табл. 3.11).

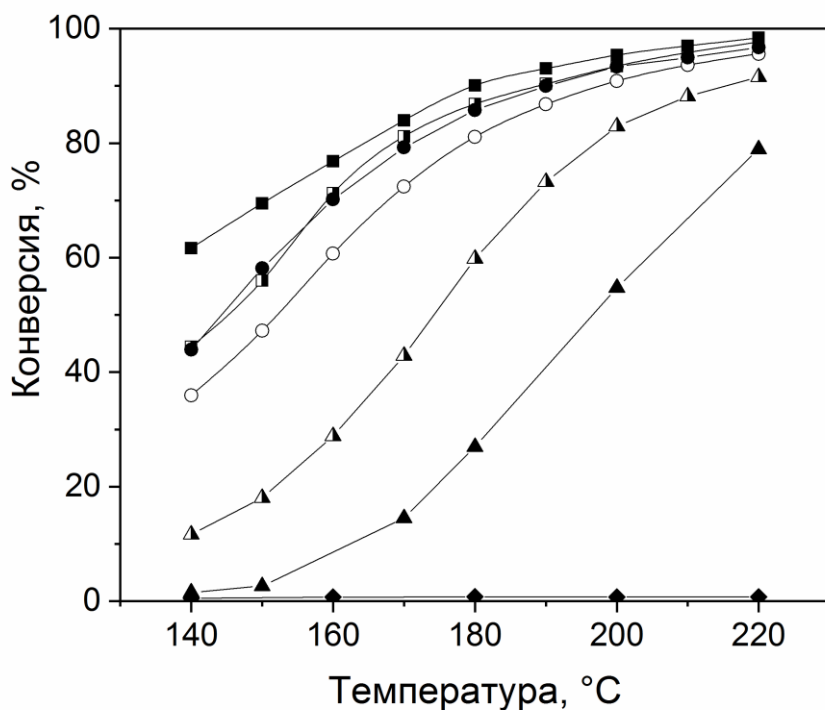


Рисунок 3.25 – Зависимость конверсии гептана от температуры реакции для катализаторов Pt/xWZ(800) с содержанием WO₃ (мас.%): ♦ – без WO₃; ▲ – 10; ○ – 15; ◻ – 20; ■ – 25; ● – 30; ▲

– 35

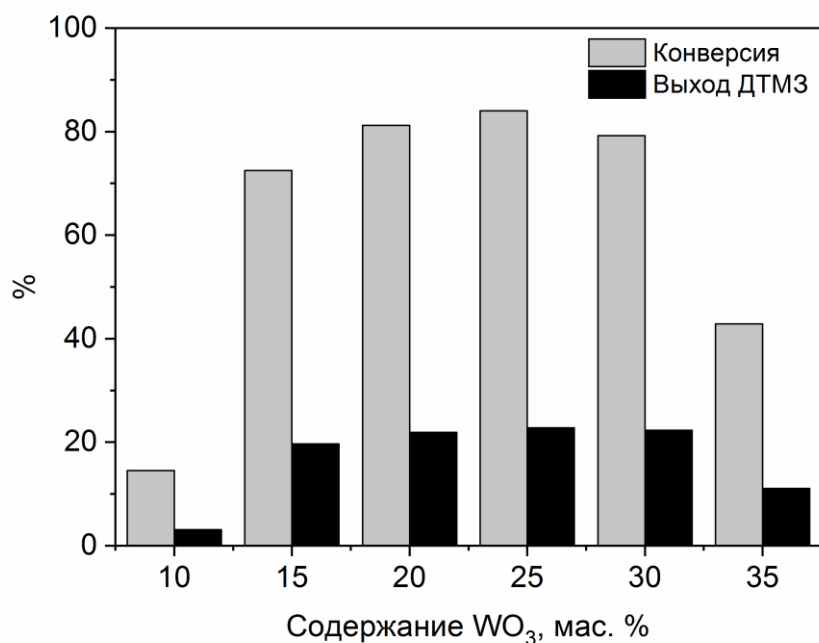


Рисунок 3.26 – Конверсия гептана и выход ДТМЗ в зависимости от содержания WO₃ в катализаторах при температуре реакции 170°C

Побочные продукты реакции в присутствии всех катализаторов в основном представлены изобутаном и пропаном в соотношении 1,5–2 : 1 (табл. 3.20). Таким образом, реакциям крекинга подвергаются в основном метилгексаны. Молекулы гептана подвергаются разрыву в меньшей степени с образованием пентанов, гексанов и газов (метан, этан), табл. 3.20.

Как видно из табл. 3.20 при температуре реакции 170°C, выход продуктов крекинга увеличивается с повышением степени конверсии гептана. Однако, более подробный анализ по влиянию концентрации WO_3 на выход продуктов крекинга представлен на рис. 3.27. Видно, что наиболее высокий выход продуктов крекинга наблюдается в присутствии наименее активного катализатора с содержанием WO_3 10 мас.%. И наоборот, для наиболее активного катализатора с содержанием WO_3 25 мас.% выход продуктов крекинга минимален, вследствие его высокой селективности изомеризации.

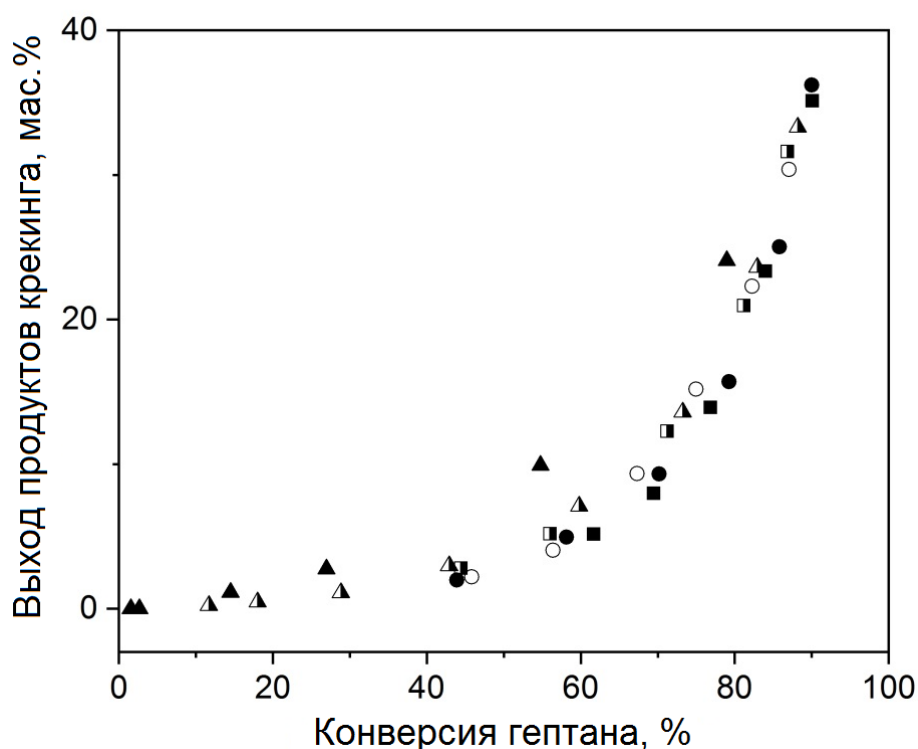


Рисунок 3.27 – Зависимость выхода продуктов крекинга от конверсии гептана на катализаторах $Pt/WO_3/ZrO_2$ с различным содержанием WO_3 (мас.%): ▲ – 10; ○ – 15; ◻ – 20; ■ – 25; ● – 30; ▲ – 35

3.2.9.2 Изомеризация гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония

Результаты изомеризации гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония приведены на рис. 3.28, 3.29 и в табл. 3.22, 3.23.

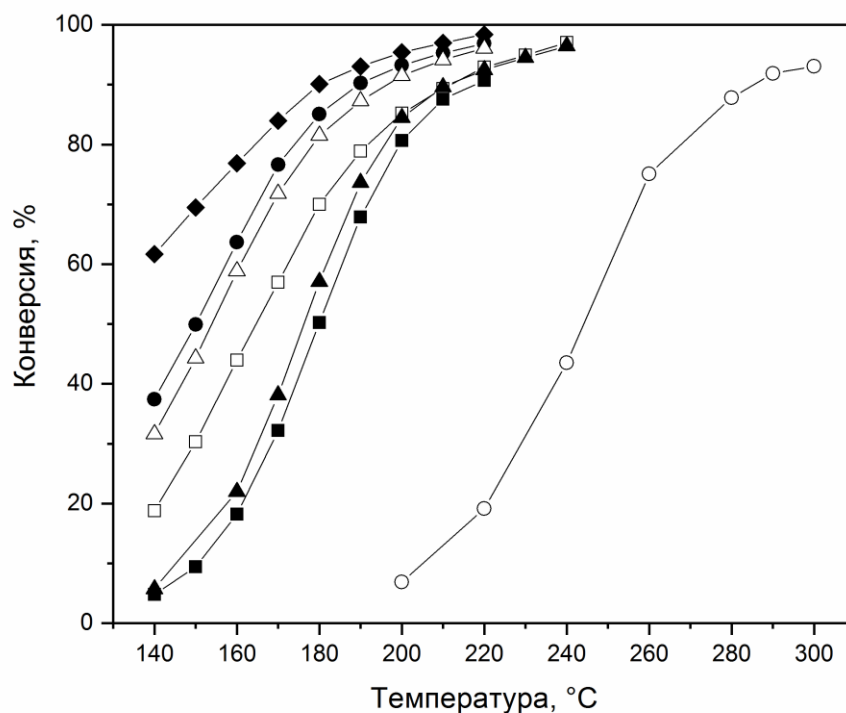


Рисунок 3.28 – Температурная зависимость конверсии гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания: □ – 700; Δ – 750; ◆ – 800; ● – 850; ▲ – 900; ■ – 950; ○ – 1000

Как видно из рис. 3.28 активность катализаторов, выраженная степенью конверсии, увеличивается в ряду температур прокаливания кислотного компонента WO₃/ZrO₂: 700 → 750 → 800. Дальнейшее увеличение температуры до 850–950°C приводит к снижению активности катализатора. Однако для данной группы образцов наблюдается увеличение селективности изомеризации (рис. 3.29). Выход ДТМЗ для катализаторов, прокаленных при 850–950°C, наиболее высокий и составляет 24,2–28,3 мас.% (табл. 3.22, 3.23). Высокая селективность изомеризации данных катализаторов обусловлена особенностями их кислотных свойств, заключающихся в перераспределении и формировании более сильных кислотных центров (рис. 3.12).

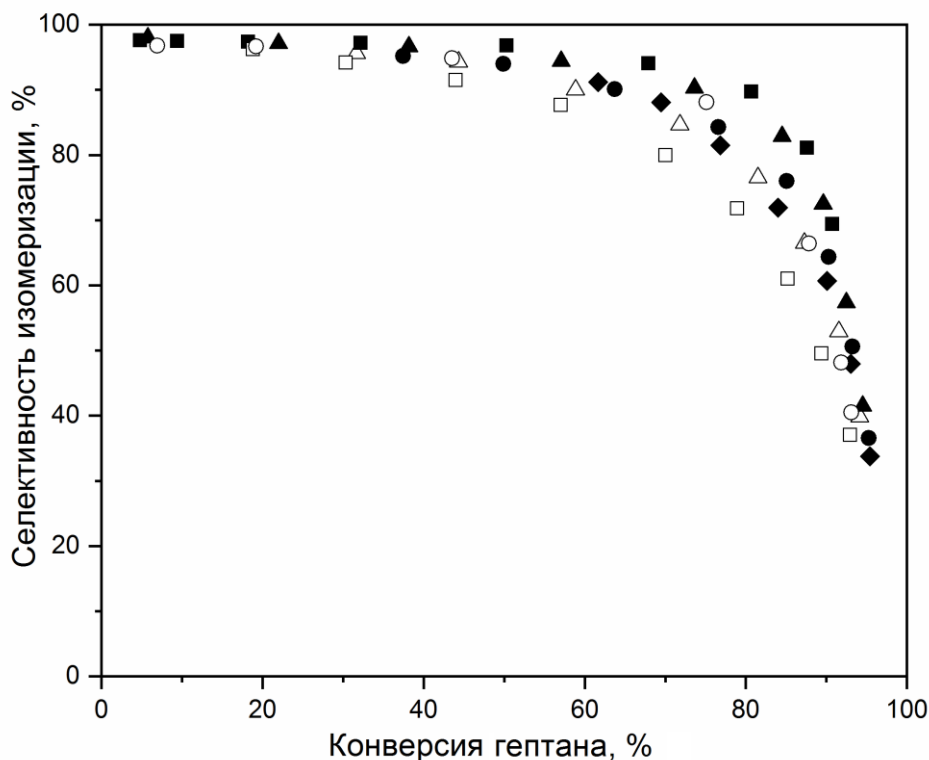


Рисунок 3.29 – Зависимость селективности изомеризации от конверсии гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различной температурой прокаливания: □ – 700; Δ – 750; ◆ – 800; ● – 850; ▲ – 900; ■ – 950; ○ – 1000

Для образца, прокаленного при 1000°C, наблюдается значительное снижение активности, что видно по смещению графика зависимости конверсии от температуры в сторону более высоких на 50–60°C температур (рис. 3.28). Для данного образца характерна низкая удельная поверхность (20 м²/г, табл. 3.7) и содержание тетрагональной фазы диоксида циркония на уровне 8 % (табл. 3.9).

Как видно из данных табл. 3.23 для всех катализаторов наблюдаются показатели конверсии гептана от 80 до 88%. Селективность по изомеризации на уровне 72–83% для большинства катализаторов обеспечивает выход изомеров гептана в диапазоне 60–70 мас.% (табл. 3.22, 3.23).

Исключение составляет катализатор с температурой прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония 1000°C. Как показано в таблице 3.9 содержание тетрагональной фазы ZrO₂ для 25WZ(1000) после прокаливания находится на самом низком уровне среди изученных образцов. Для поддержания конверсии 87,8% температура реакции увеличена до 280°C.

Таблица 3.22– Распределение продуктов реакции на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ (25 мас.% WO₃) с различной температурой прокаливания

Продукты реакции	Температура прокаливания WO ₃ /ZrO ₂						
	700	750	800	850	900	950	1000
Температура реакции*, °С	190	180	170	180	210	210	280
Продукты изомеризации							
гептан	21,1	18,5	15,9	14,9	10,4	12,4	12,2
2-метилгексан	17,7	19,5	18,6	19,7	18,2	20,4	16,9
3-метилгексан	17,8	19,3	18,0	19,5	18,7	20,8	18,8
3-этилпентан	1,2	1,2	1,1	1,3	1,3	1,5	1,5
2,2-диметилпентан	2,1	2,6	2,6	4,0	7,4	7,8	5,1
2,3-диметилпентан	7,5	8,1	7,8	8,1	7,7	8,2	6,9
2,4-диметилпентан	6,7	7,5	7,5	7,6	6,5	6,7	4,8
3,3-диметилпентан	1,8	2,1	2,6	2,6	3,5	3,7	3,3
2,2,3-диметилпентан	1,8	1,9	2,1	1,9	1,8	1,7	1,1
Продукты крекинга (мас.%)							
метан + этан	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,9
пропан	5,9	5,4	5,7	6,3	9,2	6,8	10,2
изобутан	10,2	9,0	10,9	9,8	12,6	8,5	11,9
бутан	0,7	0,5	0,6	0,5	0,7	0,5	2,3
пентаны	2,8	2,1	3,3	1,8	0,8	0,3	1,7
гексаны	2,4	2,0	3,0	1,7	0,8	0,3	2,1
Нафтенy	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

* результаты приведены при температурах, обеспечивающих наиболее высокий выход ДТМЗ

Примечание. Условия: P = 1,5 МПа, мольное отношение Н₂/гептан = 3, ОСПС = 1 ч⁻¹.

По результатам изомеризации гептана образцы катализаторов можно разделить на три группы, каталитические показатели которых логично могут быть объяснены установленными фазовыми изменениями и изменениями кислотных свойств, происходящими при прокаливании вольфраматсодержащего диоксида циркония. В первой группе при температурах 700–800°С (образцы 25WZ(700–800)) температурный диапазон реакции изомеризации составляет 170–190°С. По этому показателю это наиболее активные катализаторы образцов, приведенных в табл. 3.23. Согласно таблицам 3.7 и 3.9 величина удельной поверхности, доля тетрагональной фазы ZrO₂ и количество кислотных центров в этой группе катализаторов самые высокие, чем объясняется их высокая активность. Вместе с тем, выход изомеров гептана на уровне 56–62 мас.% в данной группе образцов уступает аналогичным показателям катализаторов второй группы, носитель которых был прокален в диапазоне температур 850–950°С (65–71 мас.%).

Таблица 3.23 – Показатели реакции изомеризации гептана в присутствии катализатора Pt/25WZ (содержание Pt – 1 мас.%) с различными температурами прокаливания WO₃/ZrO₂

Температура прокаливания 25WZ, °C	T ¹ , °C	Конверсия, %	Селективность изомеризации, %	Выход углеводородов, мас.%				ДТМЗ/ΣC ₇ ⁴ , %
				C ₅₊ ²	Σ изо-C ₇	ДТМЗ ³	C ₁ -C ₄	
700	190	78,9	71,8	83,2	56,7	19,9	16,8	25,6
750	180	81,5	76,6	85,2	62,4	22,3	14,8	27,6
800	170	84,0	71,9	82,8	60,4	22,8	17,2	29,8
850	180	85,1	76,0	83,4	64,7	24,2	16,6	30,4
900	200	84,5	82,9	86,8	70,1	26,4	13,2	30,9
950	210	87,6	81,1	84,3	71,0	28,3	15,7	33,9
1000	280	87,8	66,4	74,6	58,3	21,1	25,4	30,0

Примечание. Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/СН = 3 (мол.).

¹ результаты приведены при температурах, обеспечивающих наиболее высокий выход ДТМЗ

² Углеводороды, имеющие в своей цепи более 4 атомов С (стабильный катализат)

³ Ди- и триметилзамещенные изомеры

⁴ Отношение ДТМЗ к сумме гептанов (глубина изомеризации)

Увеличение температуры прокаливания WO₃/ZrO₂ до 850–950°C способствует снижению общей кислотности катализаторов и, что наиболее важно, к перераспределению и формированию более сильных кислотных центров, характеризуемых температурой десорбции аммиака 255–260°C (рисунок 3.12), появлением которых можно объяснить увеличение выхода ДТМЗ-изомеров гептана, а так же глубины изомеризации (табл. 3.22, 3.23).

Прокаливание WO₃/ZrO₂ при температуре 1000°C вызывает необратимый переход тетрагональной фазы ZrO₂ в моноклинную. Содержание тетрагональной фазы снижается до 8% (табл. 3.9). Этому может способствовать окисление W⁵⁺-ионов с образованием фазы WO₃. Снижение стабилизирующего действия вольфрамат-ионов разрушает тетрагональную модификацию ZrO₂, существенно снижается кислотность и каталитические показатели третьей группы – катализатор 25WZ(1000), табл. 3.22, 3.23.

3.2.9.3 Влияние концентрации платины в катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана

Для исследования влияния концентрации платины в вольфраматциркониевых катализаторах в качестве базового был выбран наиболее селективный кислотный компонент катализатора, содержащий 25 мас.% WO₃, прокаленный при 950°C (табл. 3.23). Платину вносили пропиткой из раствора H₂PtCl₆ заданной концентрации для получения необходимого содержания металла в катализаторе – 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 и 2 мас.% Pt. Затем образцы сушили при 120°C, прокаливали в токе воздуха при 450°C и восстанавливали водородом при 300°C. Данные каталитических испытаний в реакции изомеризации гептана приведены в табл. 3.24 и на рис. 3.30, 3.31.

Таблица 3.24 – Показатели реакции изомеризации гептана на катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием палладия

Содержание Pt, мас.%	25WZ	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Температура реакции*, °C	220	190	190	190	210	220	220
Конверсия, %	32,6	78,7	85,5	86,3	88,5	88,8	85,4
Селективность, %	75,2	58,9	66,9	72,9	75,2	80,3	87,2
Выход суммы изомеров, мас.%	24,5	54,2	57,2	62,9	66,6	71,3	74,5
Выход ДТМЗ, мас.%	7,0	19,1	21,1	24,3	26,8	29,2	28,6

*для каждого катализатора показатели приведены при температурах реакции, обеспечивающих наиболее высокий выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров

На рис. 3.30 приведены данные каталитических испытаний в виде выхода изомеров гептана, в т. ч. ДТМЗ-изомеров. Эксперименты выполнены в присутствии Pt/25WZ(950) катализаторов с содержанием платины от 0,1 до 2 мас.% (на рисунке представлены лучшие показатели реакции изомеризации, полученные для данных катализаторов). Видно, что на катализаторе с содержанием платины 0,1 мас.% наблюдается выход целевых продуктов – изомеров гептана, примерно в 2–2,5 раза превышающий аналогичные показатели образца 25WZ(950) без платины (табл. 3.24). При дальнейшем повышении концентрации Pt выход изомеров гептана увеличивается и достигает своего максимума для данных катализаторов в диапазоне 1,5–2,0 мас.%.

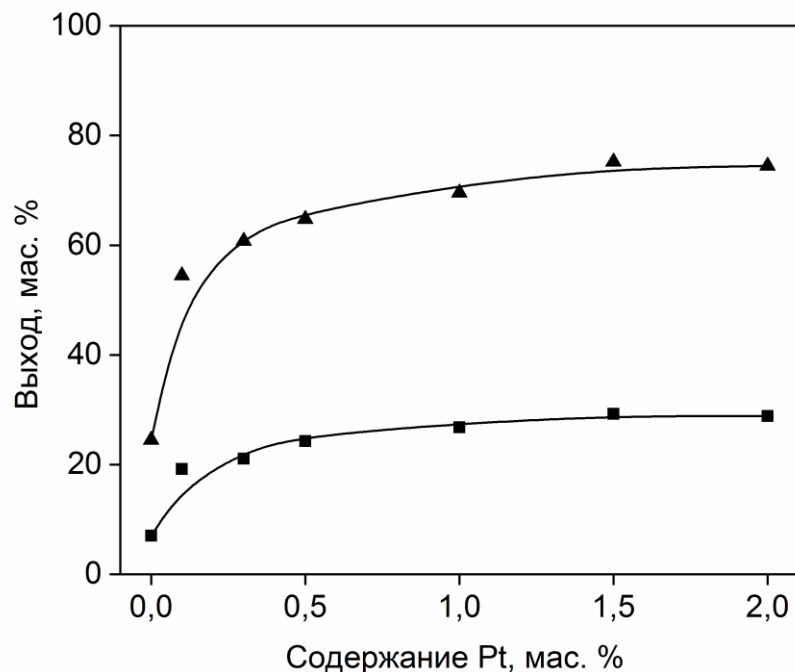


Рисунок 3.30 – Влияние содержания платины в катализаторах на выход ДТМЗ-изомеров гептана (■) и суммы изомеров гептана (▲)

На рис. 3.31 показаны графики зависимости селективности изомеризации от величины конверсии гептана. Вид зависимостей свидетельствует, что при добавлении Pt селективность катализаторов повышается пропорционально добавленному металлу. Это может указывать на изменения активных центров катализатора при вхождении в него платины (адсорбция Pt на кислотном центре) или за счет локализации атомов платины вблизи кислотных центров. О вхождении атомов Pt в структуру активных центров цеолитов для реакции изомеризации сообщалось в работах [344]. Локализация металла на кислотных центрах в непосредственном контакте с протонами носителя придавала атомам Pt заряженное состояние.

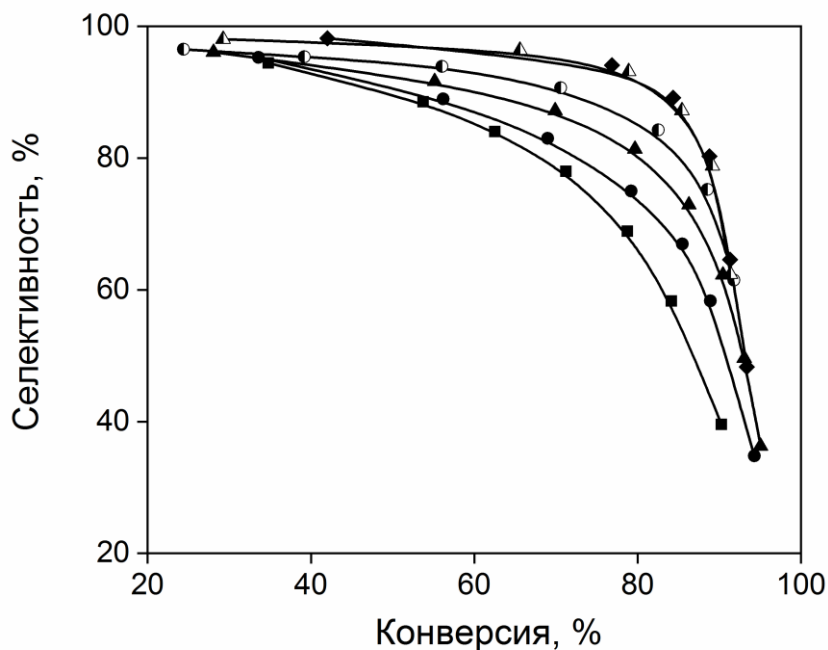


Рисунок 3.31 – Зависимость селективности от конверсии гептана для Pt/25WZ с различным содержанием платины (мас.%): ■ – 0,1; ● – 0,3; ▲ – 0,5; ◐ – 1; ◆ – 1,5; ▲ – 2

3.2.9.4 Влияние концентрации палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана

Для исследования влияния концентрации палладия в вольфраматциркониевых катализаторах в качестве базового кислотного компонента катализатора был выбран WO₃/ZrO₂, содержащий 25 мас.% WO₃ и прокаленный при 950°C (табл. 3.23). Палладий в состав катализаторов вводили пропиткой из раствора H₂PdCl₄ заданной концентрации для получения заданного содержания металла в катализаторе – 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 и 2 мас.% Pd. Затем образцы сушили при 120°C, прокаливали в токе воздуха при 450°C и восстанавливали водородом при 300°C.

На рис. 3.32, 3.33 и в табл. 3.25 представлены результаты по влиянию содержания палладия в вольфраматциркониевых катализаторах на изомеризацию гептана.

Как видно из табл. 3.25 и рис. 3.32, активность палладиевых вольфраматциркониевых катализаторов, выраженная степенью конверсии гептана, зависит от содержания палладия. Катализатор без палладия WO₃/ZrO₂ обладает низкой активностью – при температуре 220°C конверсия гептана составляет 32,6% (табл. 3.25). Введение в катализатор 0,05 мас.% палладия

существенно увеличивает активность катализатора – при 220°C достигается конверсия гептана на уровне 87,1%. Увеличение содержания Pd до 0,1–0,5 мас.% приводит к дальнейшему росту активности катализатора – при температуре реакции 200–210°C конверсия гептана составляет 84,9–87,5%. С последующим повышением концентрации палладия в катализаторах до 1,0–2,0 мас.% наблюдается снижение их активности в области температур 140–180°C (рис. 3.32).

Таблица 3.25 – Показатели реакции изомеризации гептана на катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием палладия

Содержание Pd, мас.%	25WZ	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Температура реакции*, °C	220	220	210	210	200	210	210	210
Конверсия, %	32,6	87,1	87,3	87,5	84,9	88,3	89,0	87,2
Селективность, %	75,2	75,2	85,1	79,4	79,5	81,2	79,7	79,1
Выход суммы изомеров, мас.%	24,5	65,5	74,2	69,5	67,5	71,7	70,9	69,0
Выход ДТМЗ, мас.%	7,0	24,4	29,1	26,8	24,8	28,0	28,9	26,8

*для каждого катализатора показатели приведены при температурах реакции, обеспечивающих наиболее высокий выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров

Из рис. 3.33 и табл. 3.25 видно, что для катализатора без палладия характерен невысокий выход изомеров гептана – сумма изомеров 24,5 мас.%, ДТМЗ – 7 мас.%. Добавление палладия в катализатор в количестве 0,05 мас.% способствует увеличению выхода суммы изомеров гептана до 65,5 мас.%, ДТМЗ до 24,4 мас.%. Увеличение концентрации палладия до 0,1 мас.% приводит к росту выхода суммы изомеров гептана до 74,2 мас.%, ДТМЗ до 29,1 мас.% (табл. 3.25, рис. 3.33). Для достижения аналогичных показателей выхода изомеров гептана в присутствии платиносодержащих катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂, как было показано в п. 9.3, количество активного металла платины в катализаторах должно составлять 1,0–1,5 мас.%, что превышает требуемое количество палладия (в мас.%) в 10–15 раз.

Дальнейшее повышение содержания палладия в вольфраматциркониевых катализаторах до 0,3–2,0 мас.% не приводит к увеличению выхода изомеров гептана (рис. 3.33, табл. 3.25).

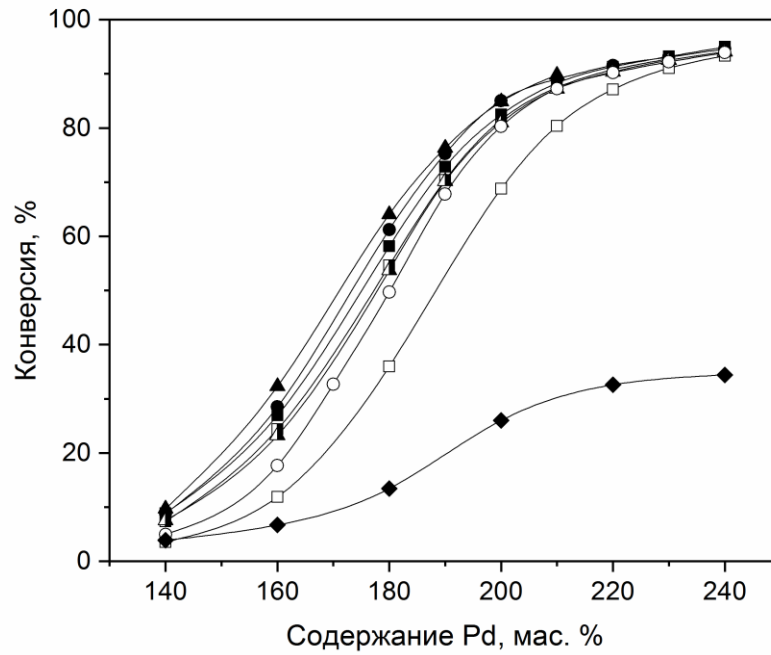


Рисунок 3.32 – Температурная зависимость конверсии гептана для катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием палладия (мас.%): \blacklozenge – 0; \square – 0,05; \circ – 0,1; \blacksquare – 0,3; \blacktriangle – 0,5; \blacksquare – 1,0; \bullet – 1,5; \blacktriangle – 2,0

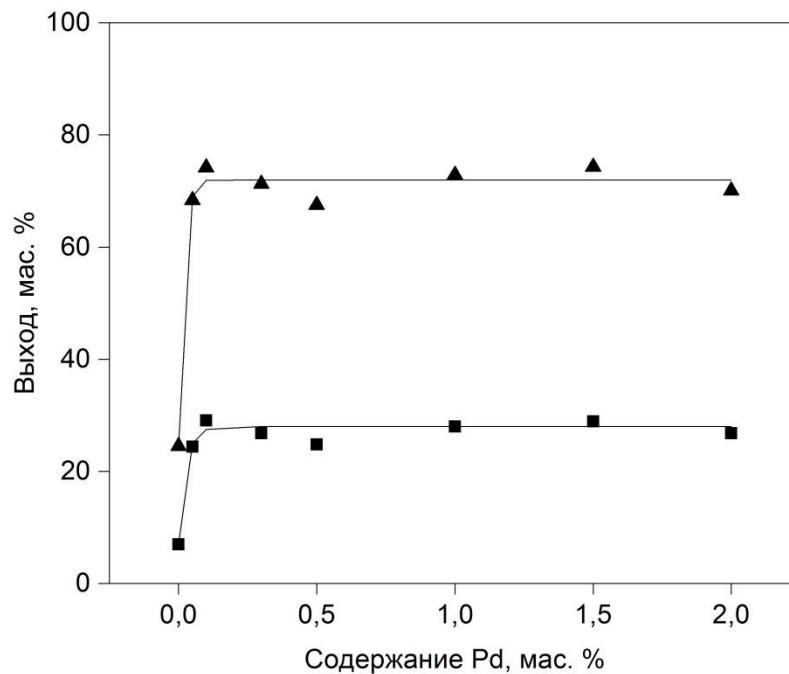


Рисунок 3.33 – Выход изомеров гептана в зависимости от содержания палладия в катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂: \blacksquare – сумма изомеров гептана; \blacktriangle – ДТМЗ

3.2.9.5 Изомеризация гептана в присутствии биметаллического вольфраматциркониевого катализатора

При введении добавок платины и палладия в катализаторы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония используется пропитка по влагоемкости, поскольку процессы сорбции комплексов активных металлов из растворов на катализаторах WO_3/ZrO_2 не протекают. В процессе приготовления биметаллических катализаторов с последовательной пропиткой платиной и палладием из растворов H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 , возникают трудности, связанные с тем, при пропитке вторым раствором активного металла наблюдается частичное вымывание первого раствора. В связи с этим, для изучения влияния присутствия двух металлических компонентов (платины и палладия) в катализаторах изомеризации на основе WO_3/ZrO_2 , была приготовлена механическая смесь катализаторов с добавками платины и палладия, кислотный компонент которых содержал 25 мас.% WO_3 и был прокален при $950^\circ C$. Содержание активных металлов (Pt, Pd) в катализаторах составляло 1 мас.%. Механическая смесь содержала катализаторы Pt/WZ и Pd/WZ в массовом отношении 50/50.

В табл. 3.26 и на рис. 3.34–3.36 представлены результаты изомеризации гептана на монометаллических катализаторах Pt/WZ и Pd/WZ в сравнении с биметаллической механической смесью этих катализаторов. Каталитические испытания проводились при следующих условиях: $T = 160\text{--}230^\circ C$; $P = 1,5$ МПа; $H_2/\text{гептан} = 3$ (мол.); $ОСПС = 1 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 3.26 – Изомеризация гептана* на катализаторах 1%Pt/WZ и 1%Pd/WZ и в присутствии их механической смеси (50/50 мас.%)

Показатели	Катализатор		
	Pt/WZ	Pd/WZ	Pt/WZ + Pd/WZ
Конверсия, %	88,5	88,3	87,0
Селективность, %	75,2	81,2	81,9
Выход (мас.%)			
сумма изомеров гептана	66,6	71,7	71,2
ДТМЗ	26,8	28,0	27,6
газы $C_1\text{--}C_4$	20,6	15,0	14,7
стабильный катализат C_{5+}	79,4	85,0	85,3

* результаты приведены при температуре реакции $210^\circ C$, при которой достигается наиболее высокий выход целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ).

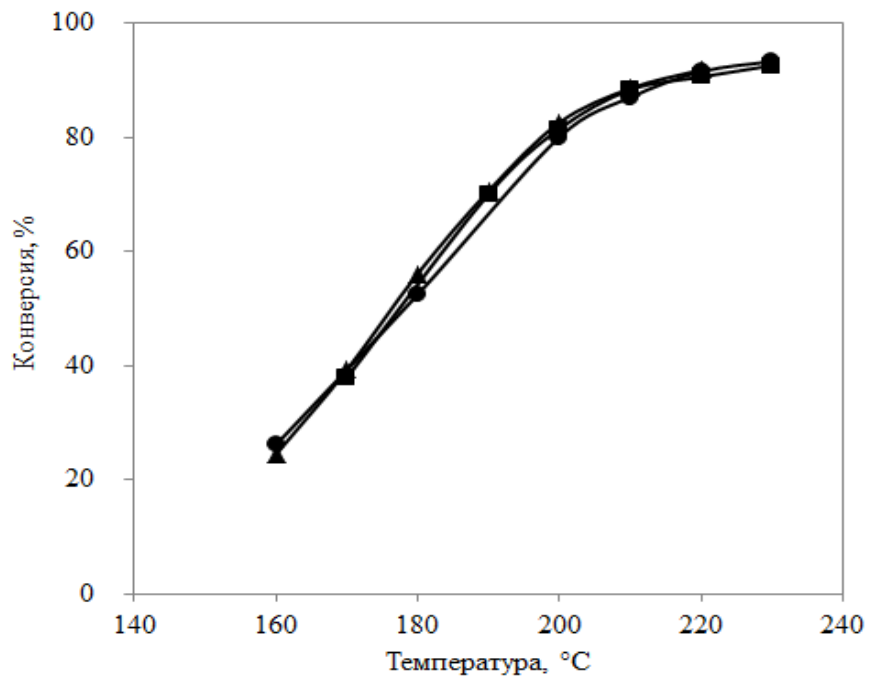


Рисунок 3.34 – Температурная зависимость конверсии гептана в присутствии катализаторов 1%Pt/WZ (▲), 1%Pd/WZ (■) и их механической смеси 50/50 мас.% (●)

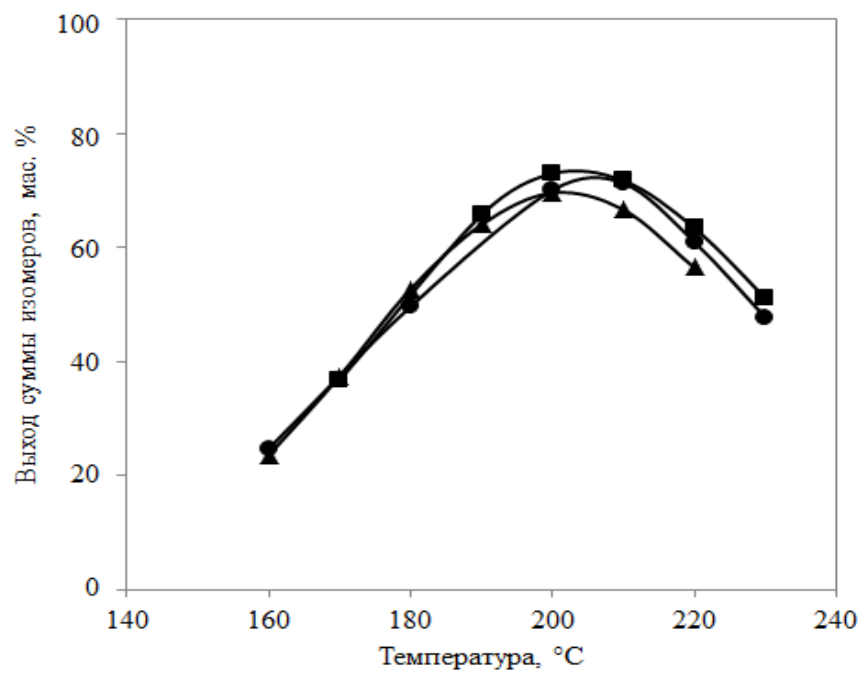


Рисунок 3.35 – Выход суммы изомеров гептана от температуры в присутствии катализаторов 1%Pt/WZ (▲), 1%Pd/WZ (■) и их механической смеси 50/50 мас.% (●)

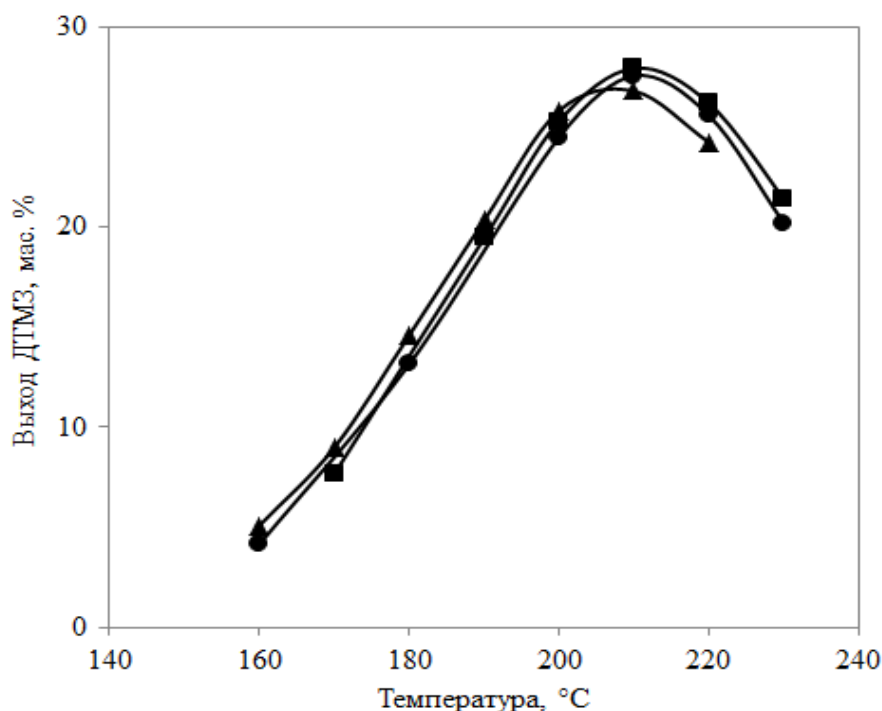


Рисунок 3.36 – Выход ДТМЗ от температуры в присутствии катализаторов 1%Pt/WZ (▲), 1%Pd/WZ (■) и их механической смеси 50/50 мас.% (●)

Как видно из табл. 3.26 и рис. 3.34–3.36, что в присутствии двух активных металлов (платины и палладия) в реакции изомеризации гептана достигаются показатели, соответствующие уровню монометаллических катализаторов (содержащих только платину или палладий): конверсия гептана на уровне 87%, селективность – 81,9%, выход суммы изомеров гептана 71,2 мас.%, выход ДТМЗ – 27,6 мас.%, выход стабильного катализата – 85,3 мас.%. Таким образом, наблюдаемая каталитическая активность в присутствии двух металлов описывается аддитивным вкладом платины и палладия.

3.2.9.6 Влияние зарядового состояния платины в катализаторах Pt/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана

Принимая во внимание результаты ИК-спектроскопии и РФЭС о распределении атомов платины по набору зарядовых состояний, было (п. 6.1) изучено влияние стадии прокаливания катализаторов в токе воздуха на реакцию изомеризации гептана. На рис. 3.37 показаны графики зависимости конверсии гептана от температуры для катализатора Pt/25WZ(950) с различной

температурой прокаливания катализатора в токе воздуха в диапазоне 350–550°C. На рисунке показана так же аналогичная зависимость для катализатора без прокаливания, который был восстановлен водородом непосредственно после нанесения платины на WO_3/ZrO_2 и сушки при 120°C. Видно, что стадия прокаливания катализатора способствует увеличению активности катализаторов. Об этом свидетельствует смещение графиков на рис. 3.37 в область более низких температур с увеличением температуры прокаливания образцов. Без прокаливания катализатор менее активен, конверсии гептана на уровне 50–60% в присутствии этого катализатора достигаются при более высоких на 15–20°C температурах.

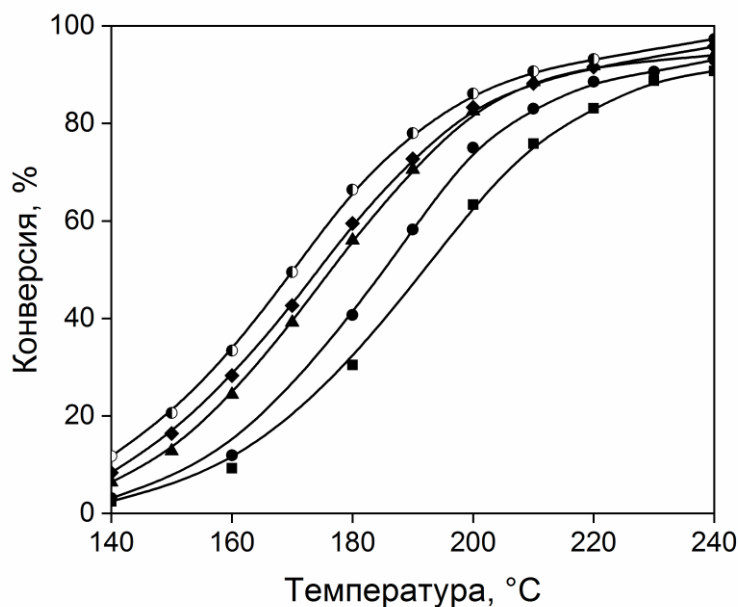


Рисунок 3.37 – Зависимость конверсии гептана от температуры реакции для Pt/25WZ с различной температурой прокаливания в токе воздуха (°C): ■ – без прокаливания; ● – 350; ▲ – 450; ◆ – 500; ● – 550

Как было показано выше (п. 6.1), прокаливание катализаторов перед восстановлением способствует стабилизации окисленных (заряженных) состояний платины. Присутствие заряженной платины на поверхности прокаленных катализаторов и более высокая активность таких катализаторов может указывать на платину, как на одну из участников активных центров для реакции изомеризации гептана. Принимая во внимание распределение платины в различных зарядовых состояниях на поверхности Pt/WZ катализаторов, можно предположить, что различные по зарядовому состоянию атомы платины способствуют образованию различных форм адсорбированного водорода. Гетеролитическая диссоциация молекулярного водорода на заряженных атомах платины (окисленной платине) может обуславливать появление протонов и гидрид-ионов на поверхности катализатора. Миграция протонов на носитель, которой может

способствовать образованию водородных комплексов типа $(Pt-H^+)^{\delta+}$, является известной стадией при формировании кислотных центров (БКЦ) на поверхности цеолитных катализаторов [344]. В нашем случае в катализаторе Pt/WZ в ИК спектрах $CO_{адс}$ обнаружены п.п. 2105 и 2109 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к частицам платины, окруженным кислотными центрами БКЦ разной силы и к заряженным атомам Pt. Появление новых кислотных центров способствует увеличению активности катализаторов, что подтверждается перемещением графиков на рис. 3.37 к более низким температурам реакции.

С другой стороны гидрид-ионы, которые образуются при гетеролитической диссоциации молекулярного водорода на заряженных атомах платины, могут адсорбироваться и удерживаться определенное время в комплексах $Pt-(O-WO_3)$ с последующим отрывом и присоединением к карбокатиону изомерного строения на соседнем кислотном центре. Перенос гидрид-ионов с промежуточным участием атомов заряженной платины в этом случае может играть важную роль в катализе реакции изомеризации на завершающей стадии гидридного переноса к адсорбированному карбокатиону.

На металлических атомах Pt^0 молекулярный водород адсорбируется с образованием активного атомарного водорода, который мигрирует по поверхности носителя и гидрирует продукты уплотнения, тем самым предотвращает реакции поликонденсации, приводящие к отравлению кислотных центров и к потере активности катализатора.

3.2.9.7 Влияние зарядового состояния палладия в катализаторах $Pd/WO_3/ZrO_2$ на изомеризацию гептана

Принимая во внимание результаты ИК-спектроскопии о влиянии условий термической активации катализаторов на зарядовое состояние палладия (п. 6.2), было изучено влияние стадии прокаливания катализаторов $Pd/WO_3/ZrO_2$ в токе воздуха на реакцию изомеризации гептана. На рис. 3.38 представлена зависимость конверсии гептана от температуры реакции для катализатора $Pd/WO_3/ZrO_2$ с различной температурой прокаливания в токе воздуха в диапазоне 350–550°C. На рисунке показана так же аналогичная зависимость для катализатора без прокаливания, который был восстановлен водородом непосредственно после нанесения палладия на вольфраматсодержащий диоксид циркония и сушки при 120°C. Из рис. 3.38 видно, что стадия прокаливания катализатора способствует увеличению его активности. Об этом свидетельствует смещение зависимостей конверсии от температуры на рис. 3.38 в область более низких температур с увеличением температуры прокаливания образцов. Без

прокаливания катализатор менее активен, конверсия гептана на уровне 50–60% в присутствие этого катализатора достигается при более высоких на 20–30°C температурах.

Как следует из результатов ИК-спектроскопии (табл. 3.17, рис. 3.21), прокаливание катализаторов в токе воздуха перед стадией восстановления способствует стабилизации заряженных состояний палладия (Pd^+ , Pd^{2+}). Присутствие заряженных форм палладия и высокая активность прокаленных катализаторов может указывать на палладий, как на одного из участников активных центров для реакции изомеризации гептана.

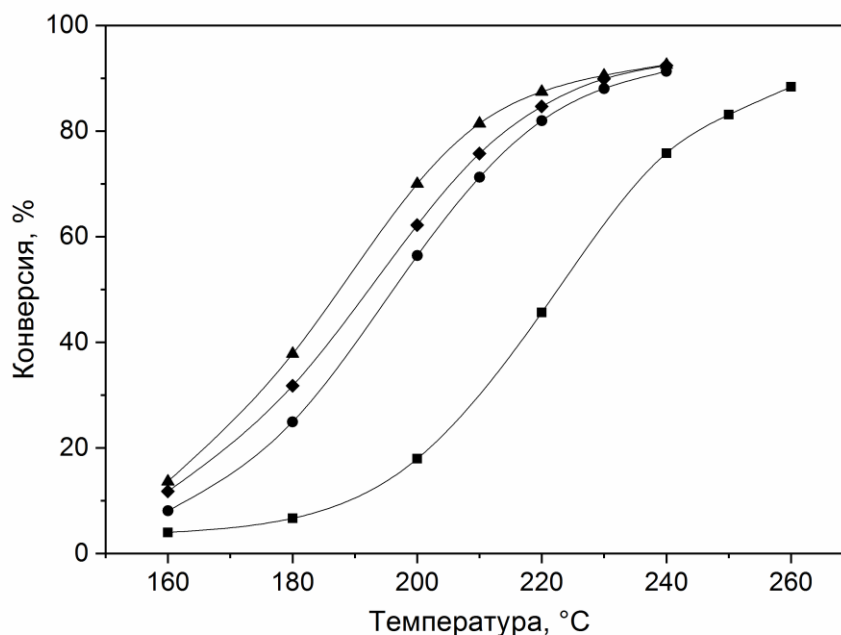


Рисунок 3.38 – Зависимость конверсии гептана от температуры реакции для $\text{Pd}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ с различной температурой прокаливания в токе воздуха (°C): ■ – без прокаливания; ● – 350; ▲ – 450; ◆ – 550

Можно предположить, что различные зарядовые формы палладия способствуют образованию различных форм адсорбированного водорода. Гетеролитическая диссоциация молекулярного водорода на заряженных атомах палладия может обуславливать появление протонов и гидрид-ионов на поверхности катализатора. Из литературных данных известно, что переход протона от кислотного центра Бренстеда с поверхности носителя (цеолита) на частицу активного металла может способствовать образованию нового типа активных центров [344]. В свою очередь, формирование новых кислотных центров способствует увеличению активности катализаторов, что подтверждается перемещением зависимостей конверсии на рис. 3.38 к более низким температурам реакции.

С другой стороны гидрид-ионы, которые образуются при гетеролитической диссоциации молекулярного водорода на заряженных атомах палладия могут участвовать на завершающей

стадии образования алкана изомерного строения путем переноса гидрид-иона к адсорбированному карбокатиону.

На металлических атомах палладия Pd^0 молекулярный водород адсорбируется с образованием активного атомарного водорода, который мигрирует по поверхности носителя и гидрирует продукты уплотнения, тем самым предотвращает реакции поликонденсации, приводящие к отравлению кислотных центров и к потере активности катализатора.

На рис. 3.39 представлена зависимость селективности изомеризации от конверсии гептана для Pd-содержащих вольфраматциркониевых катализаторов с различной температурой прокаливания в токе воздуха.

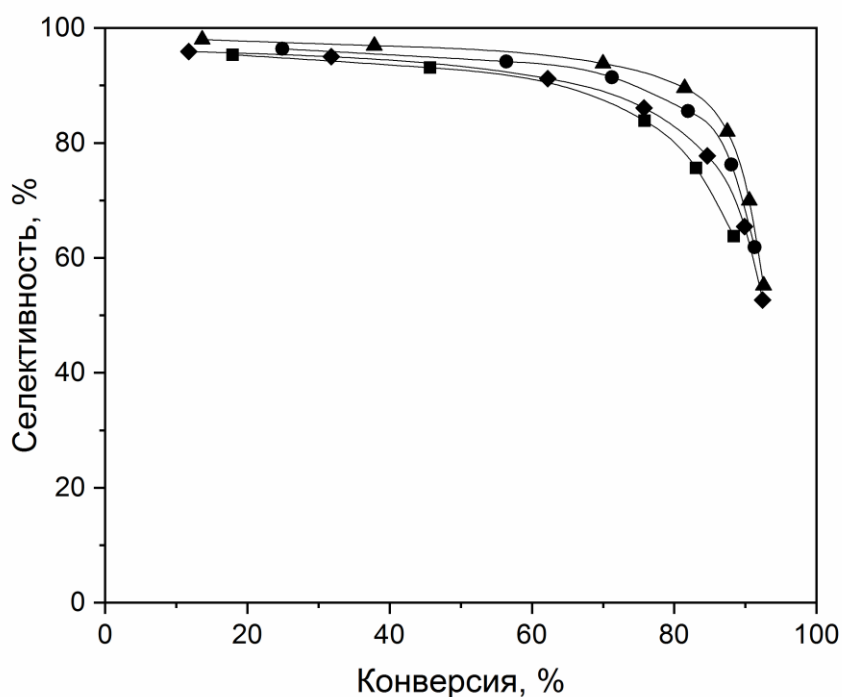


Рисунок 3.39 – Зависимость селективности изомеризации от конверсии гептана для катализаторов $\text{Pd}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ с различной температурой прокаливания в токе воздуха ($^{\circ}\text{C}$): ■ – без прокаливания; ● – 350; ▲ – 450; ◆ – 550

Наименее селективным катализатором является образец без предварительного прокаливания (рис. 3.39). Селективность изомеризации и соответственно выход изомеров (рис. 3.39, 3.40) увеличивается для катализаторов, прокаленных в токе воздуха при температурах 350–450 $^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры прокаливания до 550 $^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению селективности (рис. 3.39) и выхода изомеров гептана (рис. 3.40).

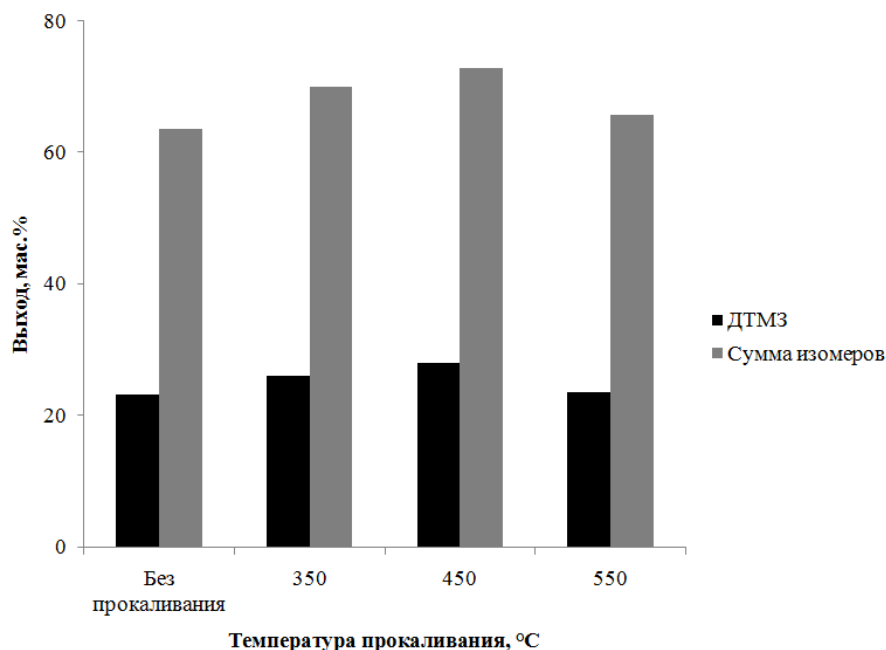


Рисунок 3.40 – Выход изомеров гептана на катализаторах Pd/WO₃/ZrO₂ в зависимости от температуры прокаливания

3.2.9.8 Изомеризация гептана в присутствии катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ с различной температурой восстановления

Влияние температуры восстановления Pd- и Pt-содержащих катализаторов WO₃/ZrO₂ на их каталитические свойства в реакции изомеризации гептана представлены в табл. 3.27 и 3.28 и на рис. 3.41–3.43.

Из табл. 3.27 и рис. 3.41 (б) видно, что увеличение температуры восстановления катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ от 200 до 500°C приводит к увеличению активности. Для восстановленного при 200°C Pt-содержащего образца конверсия гептана составляет 87,7% при температуре реакции 210°C (табл. 3.27). При увеличении температуры восстановления до 350°C конверсия гептана практически на том же уровне (87,0%) достигается при более низкой на 10°C температуре реакции. Конверсия гептана для катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂, восстановленных водородом при 450–500°C, составляет 81,7–82,4% при температуре реакции 190°C.

Таблица 3.27– Влияние температуры восстановления катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана

Температура восстановления, °С	200	250	300	350	450	500
Температура реакции*, °С	210	200	200	200	190	190
Конверсия, %	87,7	87,0	86,9	87,0	81,7	82,4
Селективность, %	87,6	87,1	85,6	80,8	74,0	69,5
Выход суммы изомеров, мас.%	76,8	75,8	74,5	70,3	60,5	57,3
Выход ДТМЗ, мас.%	31,2	30,3	29,6	27,2	21,3	20,4
Выход C ₁ -C ₄ , мас.%	10,1	10,4	11,6	15,9	17,6	19,7

*для каждого катализатора показатели приведены при температурах реакции, обеспечивающих наиболее высокий выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров

Таблица 3.28 – Влияние температуры восстановления катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана

Температура восстановления, °С	200	250	300	350	450	500
Температура реакции*, °С	220	220	220	220	200	190
Конверсия, %	84,4	86,2	86,7	85,9	82,2	82,7
Селективность, %	88,9	84,1	80,0	79,0	68,1	65,9
Выход суммы изомеров, мас.%	75,0	72,5	69,3	67,9	56,0	54,5
Выход ДТМЗ, мас.%	27,7	27,7	26,3	24,9	20,1	19,8
Выход C ₁ -C ₄ , мас.%	8,8	13,0	16,6	17,3	23,4	23,7

*для каждого катализатора показатели приведены при температурах реакции, обеспечивающих наиболее высокий выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров

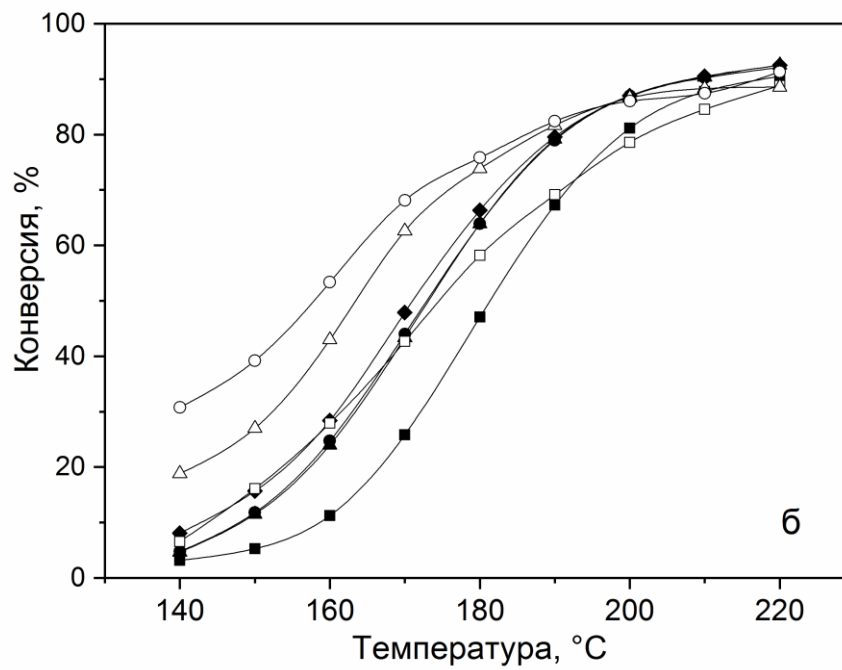
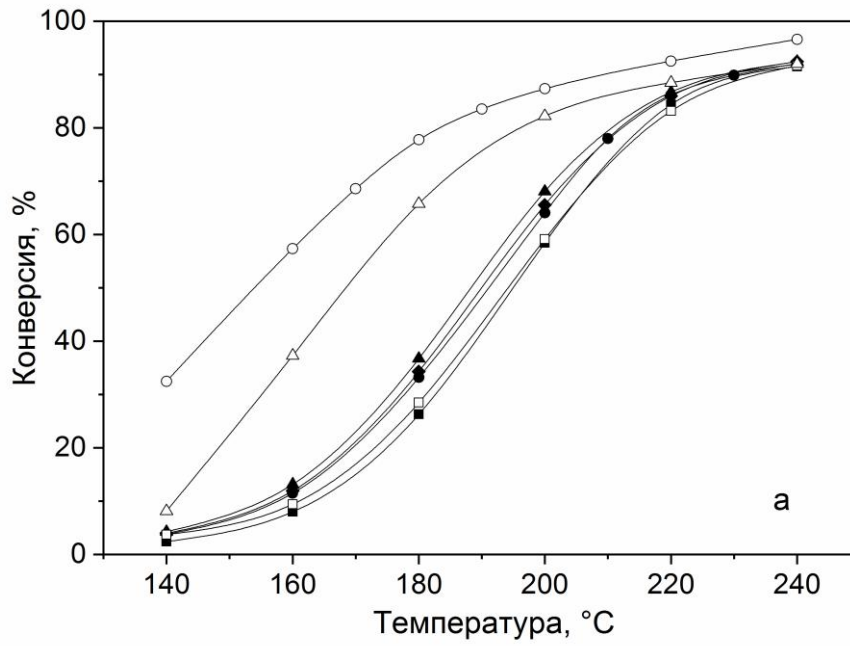


Рисунок 3.41 – Влияние температуры восстановления катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂(а) и Pt/WO₃/ZrO₂ (б) на конверсию гептана: ■ – 200; ● – 250; ▲ – 300; ◆ – 350; □ – 400; Δ – 450; ○ –

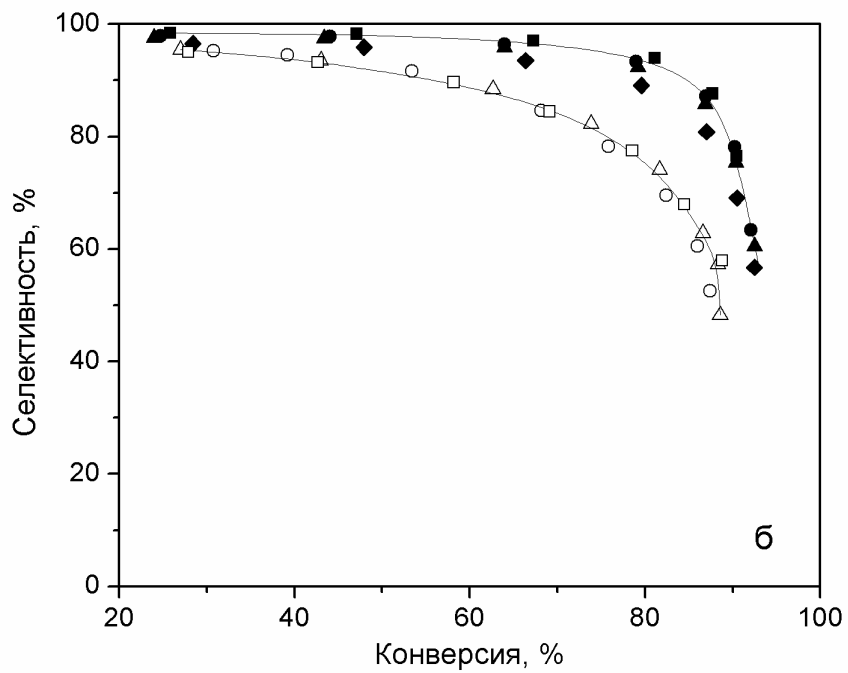
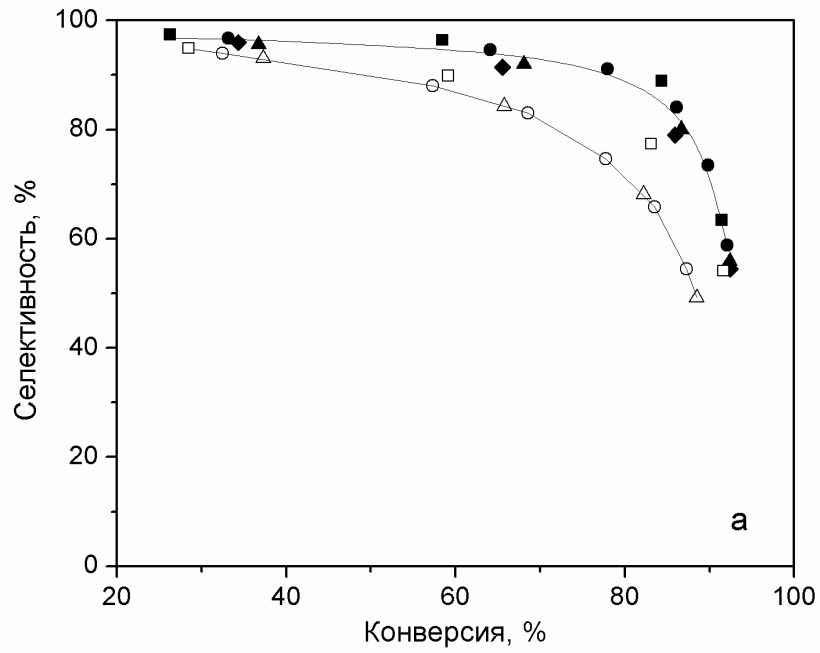


Рисунок 3.42 – Селективность изомеризации в зависимости от конверсии гептана для катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ (а) и Pt/WO₃/ZrO₂ (б), восстановленных при различных температурах: ■ – 200; ● – 250; ▲ – 300; ◆ – 350; □ – 400; △ – 450; ○ – 500

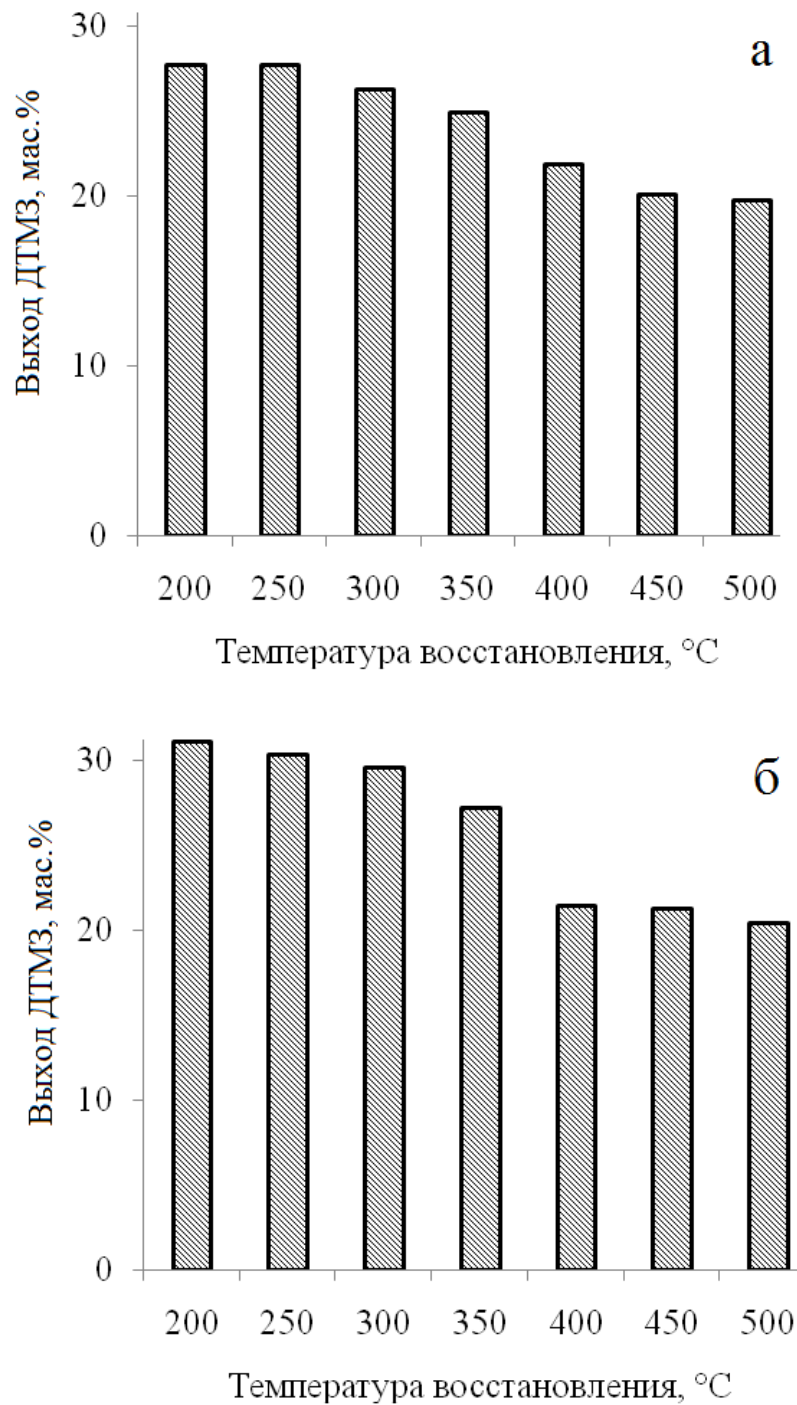


Рисунок 3.43 – Выход ДТМЗ от температуры восстановления катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ (а) и Pt/WO₃/ZrO₂ (б)

В случае палладиевых катализаторов восстановление в диапазоне температур 200–350°C практически не приводит к изменению конверсии гептана, которая находится на уровне 84,4–86,7% при температуре реакции 220°C (табл. 3.28, рис. 3.41, а). Восстановление Pd/WO₃/ZrO₂

катализаторов при более высоких температурах 450–500°C приводит к значительному увеличению активности – конверсия гептана 82,2–82,7% достигается при температуре реакции 190–200°C (табл. 3.28, рис. 3.41, б). Для обоих типов катализаторов с повышением температуры восстановления наблюдается снижение селективности изомеризации.

Увеличение температуры восстановления от 200 до 500°C для катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ приводит к снижению селективности изомеризации от 87,6 до 69,5% (табл. 3.27 рис. 3.42, б), для катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ – от 88,9 до 65,9% (табл. 3.28, рис. 3.42, а). Соответственно повышение температуры восстановления от 200 до 500°C для обоих катализаторов приводит к снижению выхода суммы изомеров гептана от 75,0–76,8 мас.% до 54,5–57,3 мас.% и ДТМЗ от 27,7–31,2 мас.% до 19,8–20,4 мас.% (табл. 3.27 и 3.28, рис. 3.43).

По селективности все катализаторы Pd/WO₃/ZrO₂ и Pt/WO₃/ZrO₂ можно разделить на две группы (рис. 3.42): восстановленные при 200–350°C и 400–500°C. Катализаторы первой группы, как видно из рис. 3.42, являются более селективными: при конверсии 80–85% селективность изомеризации находится на уровне 85–95%. Образцы данной группы обладают максимальным выходом высокооктановых ДТМЗ-изомеров на уровне 25–30 мас.% (рис. 3.43).

Для катализаторов Pd/WO₃/ZrO₂ и Pt/WO₃/ZrO₂, восстановленных при 400–500°C, наблюдается заметное снижение селективности: при той же степени конверсии (80–85%) селективность снижается до 65–75% (рис. 3.42), при этом выход ДТМЗ сокращается на 5–10 мас.% и составляет 20–21 мас.% (рис. 3.43).

Из данных ТПВ (рис. 3.17) и ИКС (табл. 3.15) можно заключить, что восстановление катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ при температуре выше 300°C сопровождается формированием дополнительного числа ЛКЦ в результате частичного восстановления атомов W на поверхности катализаторов, что может способствовать формированию дополнительного количества кислотных центров Льюиса, присутствие которых приводит к развитию побочных реакций крекинга гептанов до углеводородов C₁-C₄ (табл. 3.27 и 3.28).

3.2.9.9 Изомеризация гептана на модельных смесевых катализаторах

Катализаторы изомеризации Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ являются бифункциональными, в которых вольфраматсодержащий диоксид цирконий выполняет кислотную функцию, металлы (Pd и Pt) гидро-дегидрирующую функцию. В предыдущих разделах были приведены результаты по изомеризации гептана на катализаторах Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂, в которых активные металлы – платина и палладий были непосредственно введены в кислотный компонент WO₃/ZrO₂. В

разделах 3.2.9.10-3.2.9.11 приведены результаты по изомеризации гептана на механических смесях, которые состоят из механически перемешанных порошка кислотного компонента – вольфраматсодержащего диоксида циркония, и порошка металлических компонентов (палладий, платина), нанесенных на менее кислотные Al_2O_3 и SiO_2 . Массовое соотношение порошков кислотного компонента и металлического, нанесенного на оксид алюминия и диоксид кремния, составляло 1:1. Содержание активных металлов (Pd, Pt) в механических смесях составляло 0,25 мас.%. Следует отметить, что взаимодействие металл-носитель в случае использования Al_2O_3 и SiO_2 также будет различным – активные металлы, нанесенные на Al_2O_3 , помимо восстановленной формы присутствуют в заряженных состояниях [118]; на SiO_2 взаимодействие металл-носитель слабо выражено, в связи с чем палладий и платина находятся в металлическом состоянии [234].

На рис. 3.44 представлены сравнение показателей изомеризации гептана в присутствии катализаторов Pd(Pt)/ WO_3/ZrO_2 , с содержанием Pd и Pt 0,3 мас.%. Для сравнения приведены данные для кислотного компонента WO_3/ZrO_2 без нанесения активных металлов Pd и Pt.

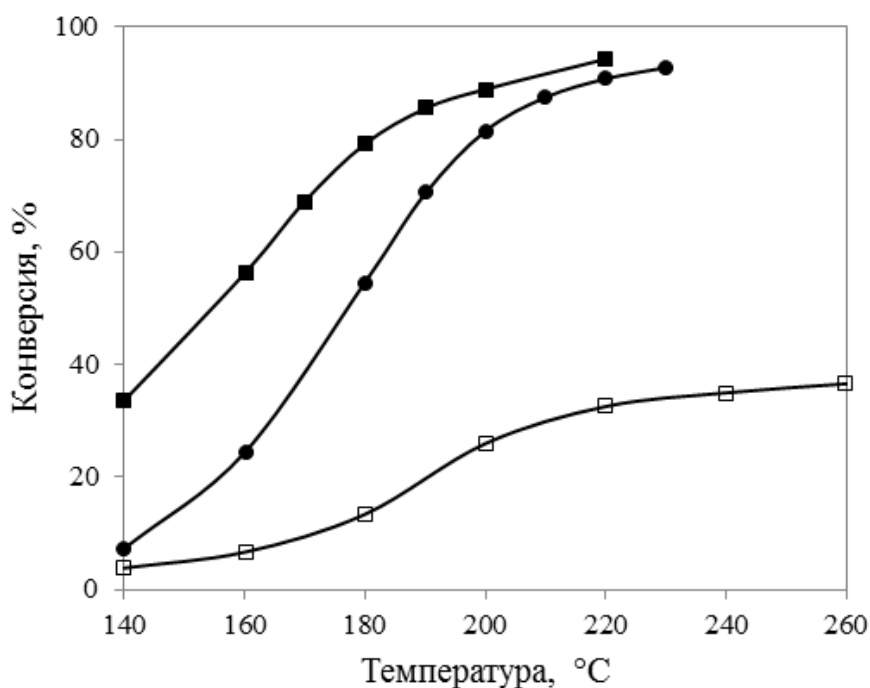


Рисунок 3.44 – Температурная зависимость конверсии гептана на катализаторах: ■ – 0,3 мас.% Pt/25WZ; ● – 0,3 мас.% Pd/25WZ; □ – 25WZ(950)

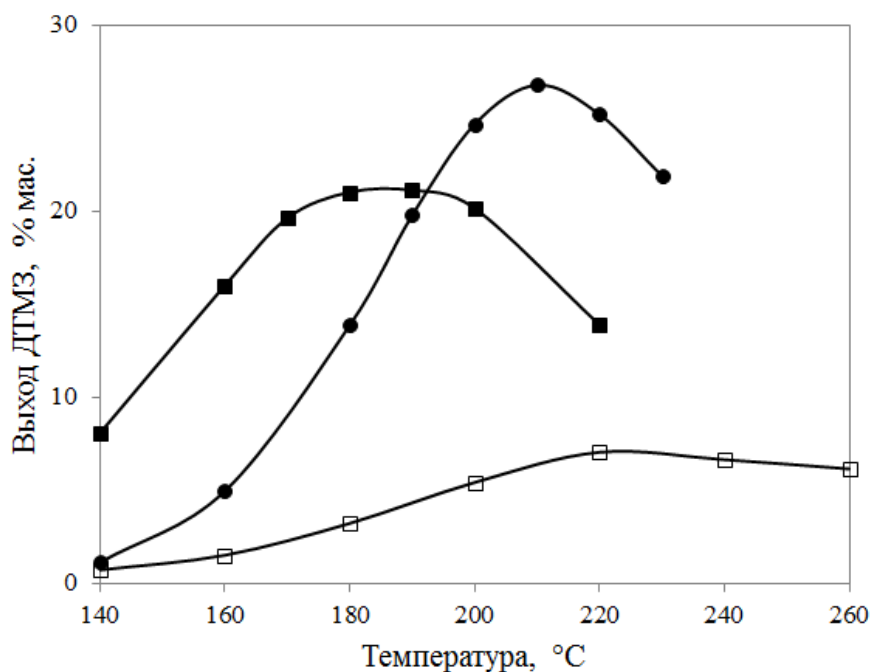


Рисунок 3.45 – Выход ДТМЗ-изомеров на катализаторах: ■ – 0,3 мас.% Pt/25WZ; ● – 0,3 мас.% Pd/25WZ; □ – 25WZ(950)

Как видно из рис. 3.44, катализатор Pt/WO₃/ZrO₂, содержащий 0,3 мас.% платины, является более активным по сравнению с катализатором Pd/WO₃/ZrO₂, содержащего такое же количество палладия (0,3 мас.%). При этом выход целевых продуктов реакции – высокооктановых ДТМЗ-изомеров выше для палладиевого катализатора и составляет 26,8 мас.% против 21,1 мас.% для платинового катализатора (рис. 3.45).

3.2.9.10 Изомеризация гептана на механических смесях кислотного компонента WO₃/ZrO₂ и активных металлов (Pd, Pt), нанесенных на Al₂O₃

Палладий и платину на оксид алюминия наносили методом пропитки в количестве 0,5 мас.% из растворов H₂PdCl₄ и H₂PtCl₆. Учитывая, что механическая смесь из кислотного компонента и активных металлов готовилась в соотношении 1:1, количество палладия и платины, на всю мехсмесь составляло 0,25 мас.%.

Показатели изомеризации гептана на механических смесях Pd(Pt)/Al₂O₃ с кислотным компонентом представлены на рис. 3.46 и 3.47. Также на рисунках представлены данные для образцов Pd(Pt)/Al₂O₃ без кислотного компонента.

Как видно из рис. 3.46, палладий и платина в количестве 0,3 мас.%, нанесенные на Al_2O_3 , характеризуются практически одинаковой активностью. При этом $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в смеси с кислотным компонентом WO_3/ZrO_2 обладает более высокой активностью по сравнению с мехсмесью, состоящей из $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и WO_3/ZrO_2 , о чем свидетельствует сдвиг графика конверсии в сторону менее высоких температур на 20°C для палладиевой мехсмеси.

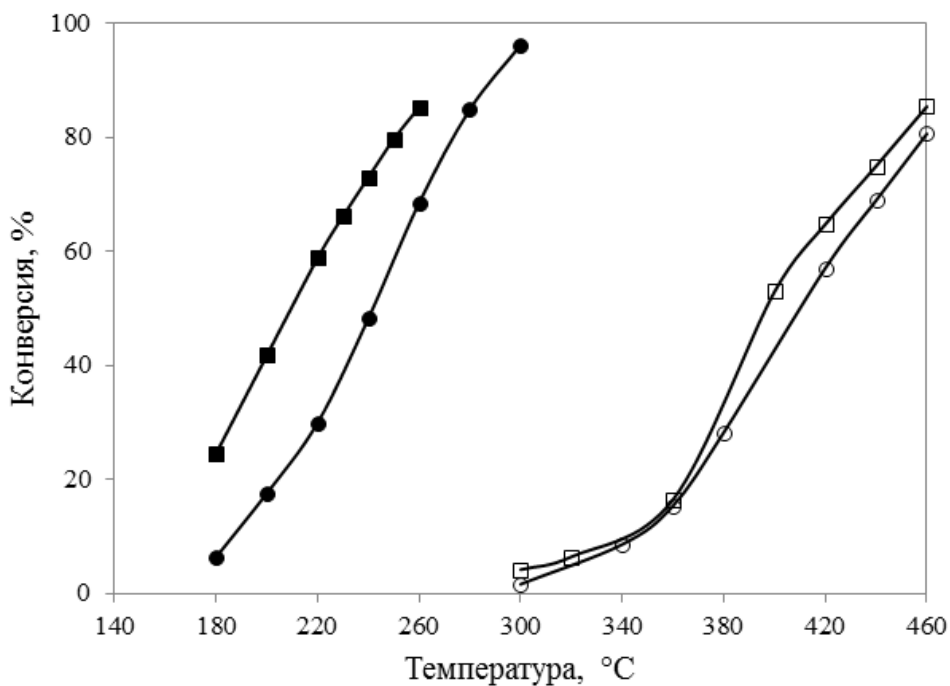


Рисунок 3.46 – Температурная зависимость конверсии гептана на: ● – 0,5%Pt/Al₂O₃ + 25WZ(950); ■ – 0,5%Pd/Al₂O₃ + 25WZ(950); ○ – 0,3%Pt/Al₂O₃; □ – 0,3%Pd/Al₂O₃

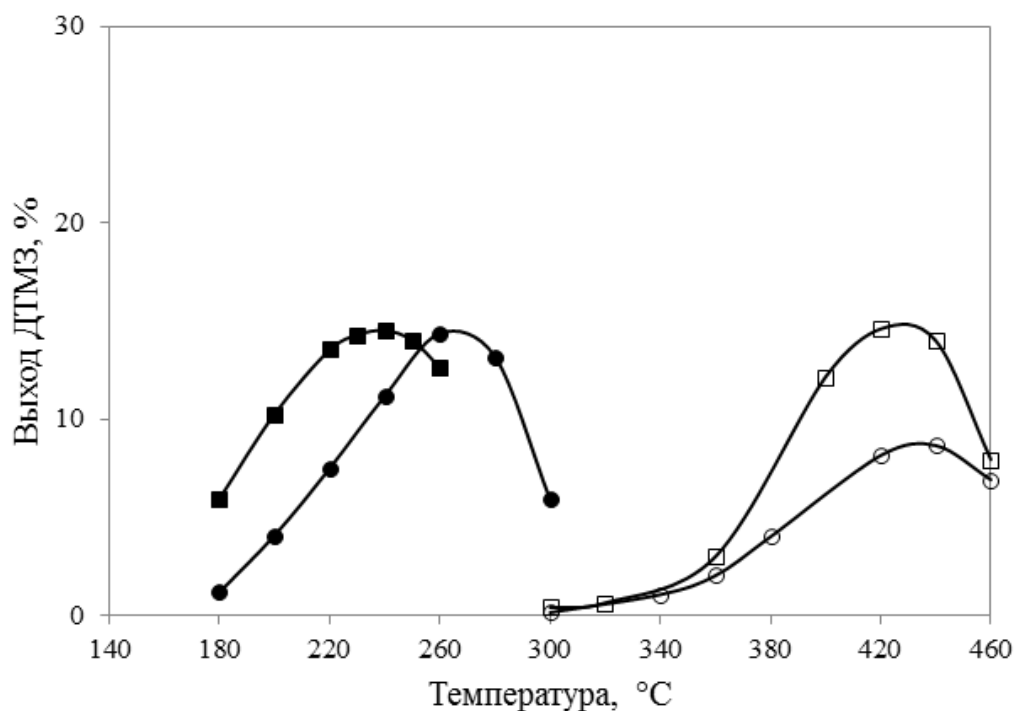


Рисунок 3.47 – Выход ДТМЗ-изомеров на: ● – 0,5%Pt/Al₂O₃ + 25WZ(950); ■ – 0,5%Pd/Al₂O₃ + 25WZ(950); ○ – 0,3%Pt/Al₂O₃; □ – 0,3%Pd/Al₂O₃

Следует отметить, что применение механических смесей, в которых активный металл (палладий, платина) находится не на кислотном компоненте приводит к смещению рабочих температур катализаторов в более высокотемпературную область – от 140–220 °C для катализаторов Pd(Pt)/WO₃/ZrO₂ до 180–300 °C для мехсмесей WO₃/ZrO₂ с Pd(Pt)/Al₂O₃. Палладий и платина, нанесенные на менее кислотный оксид алюминия, проявляют активность при температурах 300–460 °C.

По выходу целевых продуктов реакции в присутствии 0,3 мас.% Pd/Al₂O₃ достигается более высокий выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров (14 мас.%) по сравнению с образцом Pt/Al₂O₃ (9 мас.%, рис. 3.47). Pd/Al₂O₃ и механическая смесь 0,5 мас.% Pd/Al₂O₃ с WO₃/ZrO₂ характеризуется выходом ДТМЗ на уровне 14 мас.%. В присутствии механической смеси с Pt/Al₂O₃ выход ДТМЗ также находится на уровне 14 мас.% (рис. 3.47).

3.2.9.11 Изомеризация гептана на механических смесях кислотного компонента WO_3/ZrO_2 и активных металлов (Pd, Pt), нанесенных на SiO_2

Палладий и платину на диоксид кремния наносили пропиткой в количестве 0,5 мас.% из растворов H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 . Учитывая, что механическая смесь из кислотного компонента и активных металлов готовилась в соотношении 1:1, количество палладия и платины, на всю мехсмесь составляло 0,25 мас.%.

Показатели изомеризации гептана на механических смесях Pd(Pt)/ SiO_2 с кислотным компонентом представлены на рис. 3.48 и 3.49. На рисунках также представлены данные для образцов 0,3 мас.% Pd(Pt)/ SiO_2 без кислотного компонента.

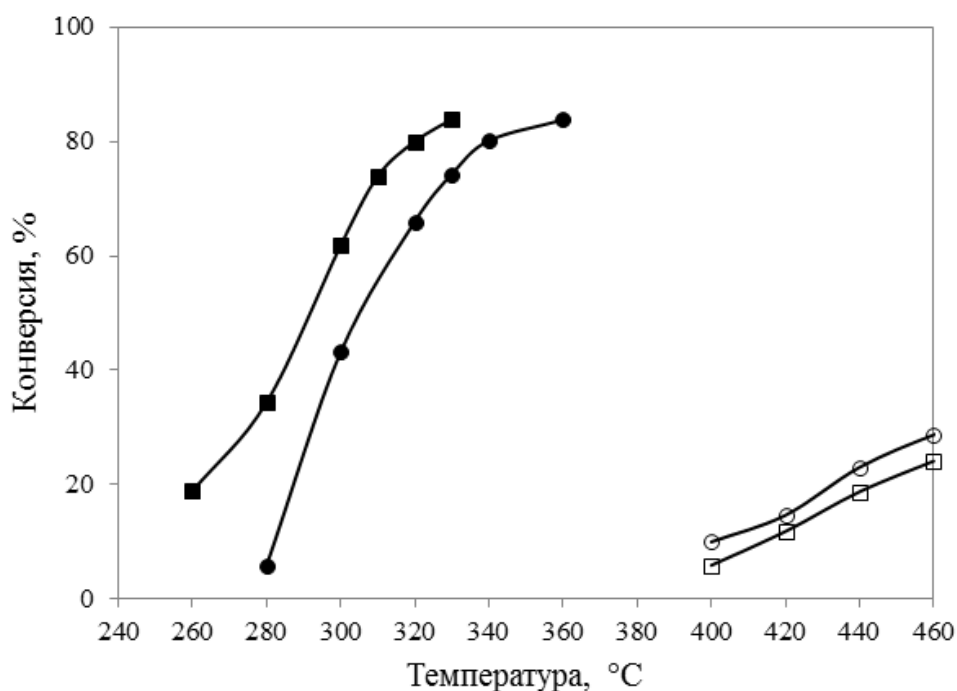


Рисунок 3.48 – Температурная зависимость конверсии гептана на: ● – 0,5%Pt/SiO₂ + 25WZ(950); ■ – 0,5%Pd/SiO₂ + 25WZ(950); ○ – 0,3%Pt/SiO₂; □ – 0,3%Pd/SiO₂

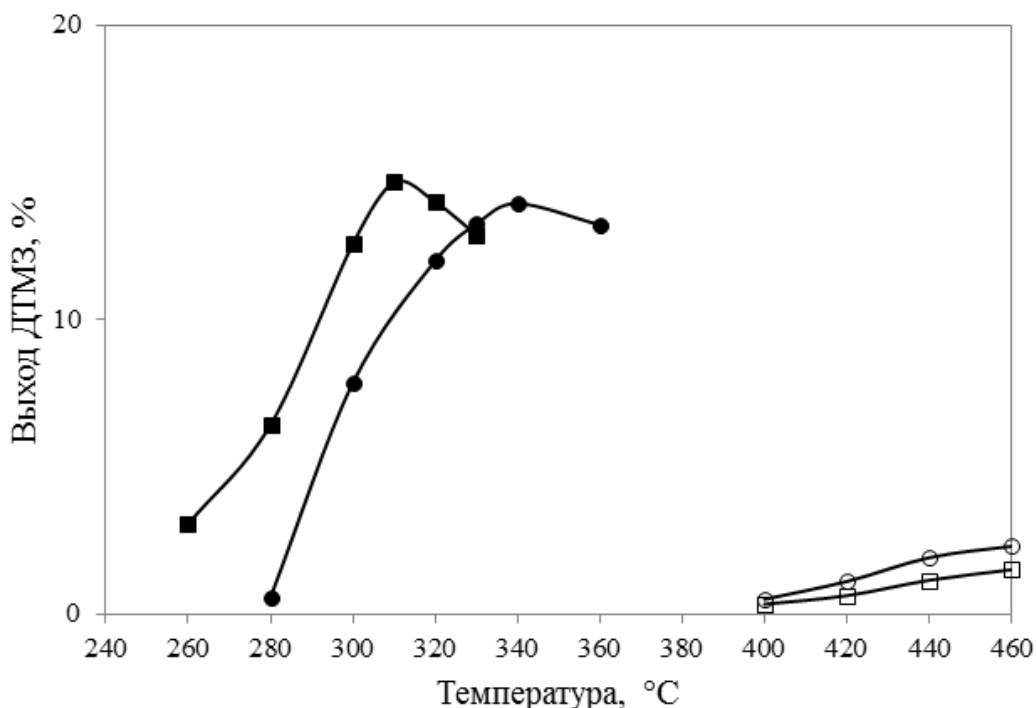


Рисунок 3.49 – Выход ДТМЗ-изомеров на механических смесях: ● – 0,5%Pt/SiO₂ + 25WZ(950); ■ – 0,5%Pd/SiO₂ + 25WZ(950); ○ – 0,3%Pt/SiO₂; □ – 0,3%Pd/SiO₂

Как видно из рис. 3.48, палладий и платина в количестве 0,3 мас.%, нанесенные на SiO₂, характеризуются практически одинаковой активностью. При этом Pd/SiO₂ в смеси с кислотным компонентом WO₃/ZrO₂ обладает более высокой активностью по сравнению с мехсмесью, состоящей из Pt/SiO₂ и WO₃/ZrO₂, о чем свидетельствует сдвиг графика конверсии в сторону более низких температур на 20°C для палладиевой мехсмеси.

На механических смесях, в которых активный металл (палладий, платина) нанесен на диоксид кремния, приводит к повышению рабочих температур до 260–360°C. В свою очередь, катализаторы Pd(Pt)/SiO₂ проявляют активность в области температур 400–460°C (рис. 3.46).

По выходу целевых продуктов реакции палладиевые и платиновые мехсмеси находятся на одном уровне – выход ДТМЗ составляет 14 мас.%. Для Pd/SiO₂ и Pt/SiO₂ выход ДТМЗ не превышает 4 мас.% в исследуемом диапазоне температур (рис. 3.49).

Согласно данным каталитических испытаний механические смеси Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ (платина и палладий находятся в заряженном состоянии) и кислотного компонента WO₃/ZrO₂ являются более активными в изомеризации гептана по сравнению с мехсмесями Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ (платина и палладий находятся в металлическом состоянии) и WO₃/ZrO₂: рабочий диапазон температур смещается на 60–80°C в сторону более низких температур.

Таким образом с использованием модельных систем, которые представляют собой механическую смесь, состоящую из кислотного компонента WO₃/ZrO₂ и металлического

компонента – платины, палладия, нанесенных на оксид алюминия и силикагель, показано, что заряженные формы платины и палладия способствуют увеличению каталитической активности.

3.2.9.12 Изомеризация гептана в присутствии ароматических углеводородов

В промышленном сырье (гептановой фракции) помимо парафинов, основную часть которых составляют гептаны, присутствуют ароматические углеводороды – бензол, толуол.

Для оценки влияния ароматических углеводородов на изомеризацию гептана в присутствии вольфраматциркониевого катализатора была приготовлена модельная смесь, содержащая (мас.%): гептана – 80; толуола – 10; бензола – 5; гексана – 5.

Показатели реакции изомеризации гептана в присутствии ароматических углеводородов на катализаторе Pt/WO₃-ZrO₂ представлены на рис. 3.50, 3.51 и в табл. 3.29. Для сравнения на рис. 3.50, 3.51 также приведены показатели реакции изомеризации гептана. Присутствие в сырье бензола и толуола подавляет превращение гептана, что следует из рис. 3.50, на котором наблюдается сдвиг температурной зависимости конверсии гептана в смеси с ароматическими углеводородами на 20–30°C в сторону более высоких температур.

При этом количество изомеров, полученных в реакции изомеризации гептана в смеси с ароматическими углеводородами в присутствии катализатора Pt/WO₃-ZrO₂ сохраняется. Выход суммы изомеров при ОСПС=1 ч⁻¹ составляет 68,0 мас.%, ДТМЗ – 24,5 мас.%, глубина изомеризации 28,2 % (табл. 3.29).

Увеличение объемной скорости подачи смеси гептана и ароматических углеводородов от 1 до 2 ч⁻¹ приводит к смещению температурной зависимости конверсии гептана в сторону более высоких температур на 20°C (рис. 3.50). При этом наблюдается снижение выхода суммы изомеров до 61,7 мас.%, высокооктановых ДТМЗ до 22,1 мас.% (табл. 3.29, рис. 3.51).

Таблица 3.29 – Показатели изомеризации гептана в присутствии ароматических углеводородов (бензол, толуол) на катализаторе Pt/WO₃-ZrO₂

Показатели	ОСПС, ч ⁻¹	
	1	2
Температура реакции, °С	190	220
Конверсия гептана, %	81,1	83,0
Селективность изомеризации, %	83,9	74,4
Выход, мас. %:		
стабильный катализат (C ₅₊)	90,0	83,6
сумма изомеров гептана	68,0*	61,7*
ДТМЗ ¹	24,5*	22,1*
бензол	0,0	0,0
толуол	0,0	0,0
Глубина изомеризации ² , %	28,2*	28,1*
МЦП/ЦГ ³	1,4	2,1
АЦП/МЦГ ⁴	0,8	1,1

Примечание:

Условия реакции: $P = 1,5$ МПа; водород/углеводороды = 3 (мол.)

*В расчете на гептан

¹Ди- и триметилзамещенные изомеры гептана

²Содержание ДТМЗ в сумме гептанов

³Отношение метилциклопентана к циклогексану

⁴Отношение алкилциклопентанов к метилциклогексану

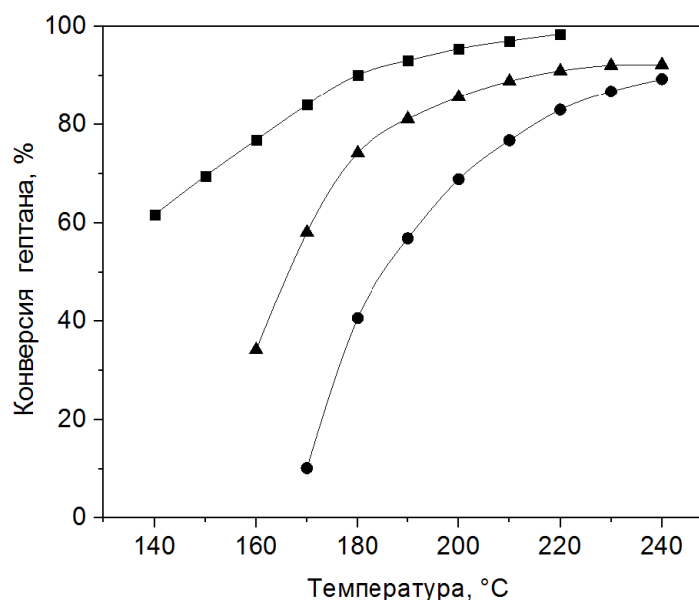


Рисунок 3.50 – Зависимость конверсии гептана от температуры реакции на катализаторе Pt/WO₃-ZrO₂: смесь гептана и ароматических углеводородов при ОСПС (ч⁻¹): ▲ – 1, ● – 2;

■ – чистый гептан (ОСПС-1 ч⁻¹)

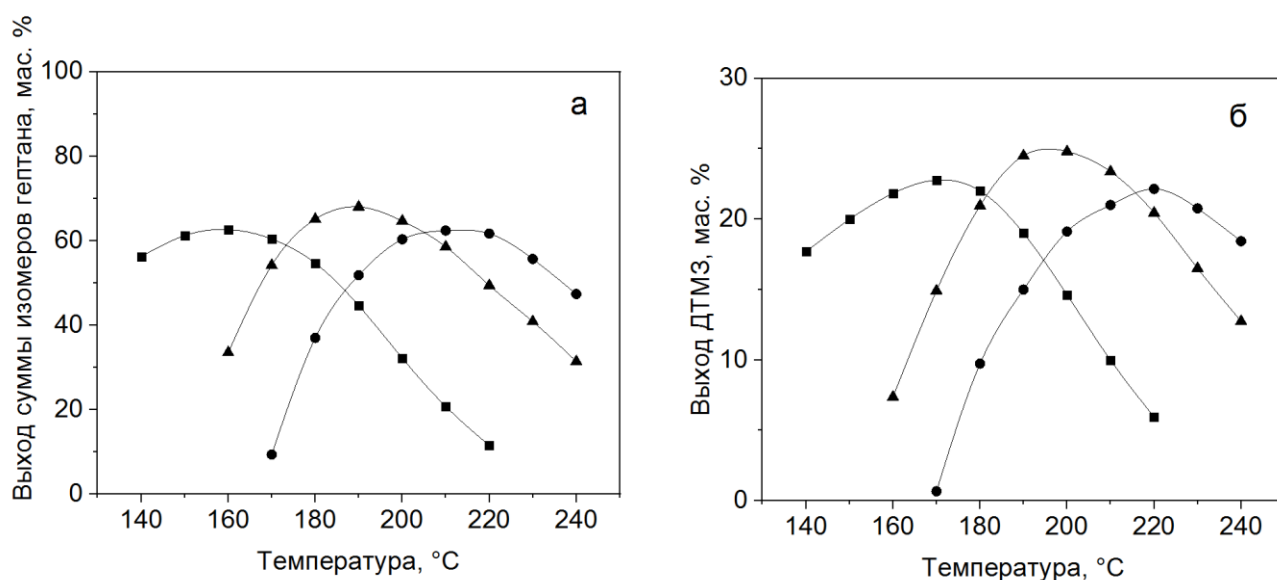


Рисунок 3.51 – Выход суммы изомеров (а) и ДТМЗ (б) в зависимости от температуры реакции на катализаторе Pt/WO₃/ZrO₂: смесь гептана и ароматических углеводородов при ОСПС (ч⁻¹): ▲ – 1, ● – 2; ■ – чистый гептан (ОСПС-1 ч⁻¹)

На катализаторе Pt/WO₃-ZrO₂ присутствующие в сырье ароматические углеводороды полностью гидрируются (табл. 3.29) и превращаются в соответствующие нафтеновые и алкилнафтеновые углеводороды. При этом отношение метилциклопентан/циклогексан составляет 1,4–2,1, алкилциклопентаны/метилциклогексан – 0,8–1,1.

Таким образом, присутствие в сырье ароматических углеводородов (бензол, толуол) в количестве 15 мас.% подавляет превращение гептана, что приводит к необходимости увеличения температуры реакции на 20–30 °C. При этом достоинством катализатора Pt/WO₃-ZrO₂ является сохранение показателей выхода изомеров гептана в присутствии ароматических углеводородов на уровне, соответствующем изомеризации чистого гептана.

Заключение к Главе 3

Проведенные исследования химического состава, условий приготовления Pt(Pd)-содержащих катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония WO₃/ZrO₂ показали, что содержание активных компонентов, температура и среда термоактивации существенно влияют на фазовый состав и, как следствие, на кислотные и каталитические свойства катализаторов.

Показано, что добавление в вольфраматциркониевый катализатор до 15–25 мас.% WO_3 стабилизирует тетрагональную фазу ZrO_2 и приводит к появлению заметного количества кислотных центров Бренстеда (отношение ЛКЦ/БКЦ увеличивается).

Перед нанесением гидрирующего металла (платина, палладий) все катализаторы WO_3/ZrO_2 подвергаются высокотемпературной активации, в процессе которой формируется фазовая структура, текстурные (порометрические) и кислотные свойства катализаторов.

Установлено, что в диапазоне температур прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония в диапазоне 850–950°C формируются сильные кислотные центры, способствующие увеличению выхода целевых продуктов реакции изомеризации гептана – высокооктановых ДТМЗ-изомеров. В таком катализаторе, который характеризуется высокой изомеризующей активностью, обеспечивается присутствие трех кристаллических фаз: тетрагональный диоксид циркония (45–70%), моноклинный диоксид циркония (20–41%) и моноклинный оксид вольфрама (10–14%).

Катализатор без Pt, Pd характеризуется низкими показателями активности, селективности и низкой стабильностью. Для обеспечения высоких показателей реакции изомеризации гептана и высокой стабильности работы катализаторов на основе WO_3/ZrO_2 в состав катализаторов необходимо вводить гидрирующий металл (платина, палладий).

Показано, что при введении платины кислотность WO_3/ZrO_2 катализаторов уменьшается. Добавки палладия, напротив, увеличивают количество кислотных центров катализатора. По данным ИКС адсорбированного пиридина введение в катализатор палладия в количестве 0,05–2,0 мас.% приводит к увеличению кислотности от 42 до 75–140 мкмоль/г. Добавление 0,1 мас.% Pd в катализатор обеспечивает при 210°C конверсию гептана на уровне 87,3%, при выходе суммы изомеров 74,2 мас.% и целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) – 29,1 мас.%. Для достижения аналогичных показателей для Pt-содержащего катализатора необходимо обеспечить количество активного металла (платины) на уровне 1–1,5 мас.%.

Исследованы биметаллические Pt- и Pd-содержащие WO_3/ZrO_2 катализаторы. Показано, что наблюдаемая каталитическая активность в присутствии двух металлов описывается аддитивным вкладом платины и палладия.

Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС установлено, что состав поверхностных атомов платины и палладия в системах на основе WO_3/ZrO_2 является неоднородным.

В образцах Pt(Pd)/ WO_3/ZrO_2 , которые перед испытаниями в реакции изомеризации гептана были восстановлены водородом без предварительного прокаливания в окислительной среде, обнаружены атомы платины и палладия в металлическом состоянии. В катализаторах, которые

перед восстановлением прокачивали в токе воздуха, образуются заряженные атомы платины и палладия. Наличие зарядовых форм платины и палладия в катализаторах Pt(Pd)/WO₃/ZrO₂ находит проявление в активности катализаторов. Установлено, что в присутствии заряженных атомов платины и палладия активность катализаторов в реакции изомеризации гептана увеличивается. Влияние зарядового состояния атомов Pt и Pd может быть объяснено гетеролитическим характером адсорбции водорода на заряженных атомах платины и палладия с образованием протона, который расходуется на регенерацию кислотных центров катализатора, и гидрид-иона для ускорения заключительной стадии реакции изомеризации.

Процедура восстановления, наряду с прокачиванием в токе воздуха, является важным этапом приготовления активных и селективных вольфраматциркониевых катализаторов изомеризации с добавками платины и палладия. Установлено, что оптимальной температурной областью восстановления катализаторов Pt(Pd)/WO₃/ZrO₂ для достижения высоких выходов целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ) является диапазон 200–300°C. Повышение температуры восстановления выше 300°C приводит к восстановлению атомов вольфрама на поверхности катализаторов и, как следствие, формированию дополнительных кислотных центров Льюиса, присутствие которых способствует интенсификации побочных реакций расщепления с потерей выхода целевых продуктов изомеров гептана.

Получены данные о роли зарядового состояния активных металлов (платины, палладия) в вольфраматциркониевых катализаторах на изомеризацию алканов с использованием модельных систем, которые представляют собой механическую смесь, состоящую из кислотного компонента WO₃/ZrO₂ и металлического компонента – платины, палладия, нанесенных на оксид алюминия и силикагель. Согласно данным каталитических испытаний механические смеси Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ (платина и палладий находятся в заряженном состоянии) и кислотного компонента WO₃/ZrO₂ являются более активными в изомеризации гептана по сравнению с мехсмесями Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ (платина и палладий находятся в металлическом состоянии) и WO₃/ZrO₂: рабочий диапазон температур смещается на 60-80°C в сторону более низких температур.

Таким образом, в составе катализаторов на основе WO₃/ZrO₂ состояние активных металлов характеризуется присутствием металлических и заряженных атомов платины и палладия. Присутствие в вольфраматциркониевых катализаторах заряженных атомов способствует увеличению каталитической активности. Заряженные формы платины и палладия формируются в процессе термической активации катализаторов в токе воздуха. Катализаторы на основе анион-модифицированного диоксида циркония с добавками палладия показывают более высокие результаты по стабильности и селективности в реакции изомеризации C₆-C₇-алканов

по сравнению с Pt-содержащими катализаторами. Процесс коксообразования на палладиевых катализаторах выражен в меньшей степени, что свидетельствует о более высокой гидрирующей активности палладия по сравнению с платиной. В тоже время обнаружено влияние добавок платины и палладия на кислотные характеристики катализаторов. Увеличение кислотности катализаторов с добавками палладия объясняет повышение селективности в реакции изомеризации с образованием высокооктановых изомеров.

Присутствие в сырье ароматических углеводородов влияет на превращение гептана, что приводит к необходимости увеличения температуры реакции на 20–30°C. Вместе с тем, следует отметить, что достоинством катализаторов Pt/WO₃-ZrO₂ является сохранение показателей выхода изомеров гептана в присутствии ароматических углеводородов на уровне, соответствующем изомеризации чистого гептана.

Глава 4 Нанесенные платиновые катализаторы для процесса риформинга с пониженным содержанием ароматических углеводородов

4.1 Характеристика современного состояния процесса и катализаторов для риформинга

Переработка бензиновых фракций нефти в процессе каталитического риформинга в настоящее время применяется для производства одного из главных компонентов для выпуска современных и перспективных автобензинов. Согласно прогнозу динамики глобального спроса на нефтепродукты в период 2012-2035 гг. [354], ожидается увеличение спроса на автобензины с 22,7 до 27,5 млн. бар/сутки, при этом их доля от общего спроса не изменится и составит 25 %. Большинство стран мира постоянно ужесточают требования по качеству автобензинов с ограничением содержания в них серы, ароматических (в т.ч. бензол) и непредельных углеводородов, а также по увеличению их октанового числа. Так, в работе [355] показано, что увеличение октанового числа бензина от 95 до 100 по исследовательскому методу (далее ИМ) позволяет снизить его потребление на 3,0-4,4 %, при этом снижаются выбросы углеводородов на 8 % и CO₂ на 2,5-4,7 %. Таким образом, увеличение октанового числа автобензинов при сохранении и возможном снижении содержания ароматических углеводородов в них – один из основных трендов их производства в будущем.

В настоящее время суммарная мощность установок риформинга в мире составляет около 14 млн. бар/сутки (около 600 млн. т/год) или 14,3 % от первичной переработки нефти, из них 2/3 приходится на вариант процесса для производства высокооктанового компонента бензина, а 1/3 – для производства ароматических углеводородов, прежде всего, бензола и п-ксилола [356].

Технология процесса реализована по двум вариантам:

- с неподвижным слоем и периодической регенерацией катализатора (более 1200 установок);
- с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора (более 200 установок, далее НРК).

Следует отметить, что процесс по технологии НРК более эффективный, так как осуществляется в наиболее термодинамически благоприятных условиях (давление 0,35-1,0 МПа, температура до 550 °С) и обеспечивает максимальное октановое число (до 110, исследовательский метод, далее ИМ) и выход целевых продуктов (выход riformата до 92 мас.%, водорода – до 4 мас.%) [357]. В связи с этим большинство новых установок риформинга проектируется по технологии НРК и в период 2001-2010 гг. их суммарная мощность росла в среднем на 4,5 % в год и сравнялась с мощностью установок с неподвижным слоем и

периодической регенерацией катализатора. По технологии НРК лицензировано более 300 установок, из них более 250 – фирма UOP, остальные – фирма Axens, при этом UOP разработала и реализовала в промышленности 6 новых марок катализаторов, которые отличаются плотностью, содержанием платины и наличием дополнительного промотора.

Важно также отметить, что в России утвержден план реализации национального проекта по созданию отечественной технологии НРК [146], в результате выполнения которого будут построена опытно-промышленная установка мощностью 1 млн.т в год (конец 2020 г) и далее в период до 2025 г планируются еще 5 установок в России и за рубежом.

В качестве проектировщика установки НРК выступает ООО «Ленгипронефтехим», которое в 60-80-е годы прошлого столетия спроектировало 90 типовых установок риформинга по технологии с неподвижным слоем катализатора [358], а также в конце 80-х годов разработало совместно с АО «ВНИИНефтехим» исходные данные для проектирования установки НРК на НПЗ в Орске, Сызрани, Омске и др. [359]. В качестве разработчика катализатора для новой установки НРК выступает ООО «НПП Нефтехим», которое предлагает марки RC-12 и RC-120 с различной плотностью [146]. Центр новых химических технологий ИК СО РАН (далее ЦНХТ ИК СО РАН) разработал катализатор для процесса НРК по договору с ПАО «НК «Роснефть» [360].

Преимущества технологии НРК безоговорочно проявляются по ароматическому варианту, где обеспечивается выход целевых продуктов (бензол, о- и п-ксилол) не менее 60 мас.%. В то же время при производстве компонента бензина высокое октановое число риформата на уровне 100-105 ИМ приводит к очень высокому содержанию ароматических углеводородов в нем – на уровне 75-82 мас.%. Учитывая, что современные требования к автобензинам ограничивают содержание ароматических углеводородов не более 35 об.%, можно оценить предельное содержание риформата НРК на уровне 50-55 мас.%, а при использовании бензина каталитического крекинга (35 %, содержание ароматических углеводородов 30 мас.%) – на уровне 40-45 мас.%. Таким образом, снижение содержания ароматических углеводородов, в т.ч. бензола, при сохранении октанового числа риформата – одно из главных направлений совершенствования процесса риформинга в будущем.

В этой связи рассмотрим текущее и перспективное состояние процесса риформинга с неподвижным слоем катализатора, доля которого в нашей стране составляет около 60 %. Большинство установок данного типа были построены в 50-80-е годы прошлого столетия и были подвергнуты модернизации с понижением давления процесса до 1,3-1,7 МПа. Основное направление повышения эффективности эксплуатации данных установок за последние 15-20 лет было сосредоточено на разработке и внедрении новых вариантов технологии процесса и

катализаторов с целью увеличения октанового числа риформата, высокой селективности реакций ароматизации и стабильности работы катализаторов.

Компания UOP в период 2000-2015 гг. разработала новые марки катализатора для установок с неподвижным слоем: R-86 (с 2001 г, загружено более 100 установок), R-98 (с 2005 г, загружено 25 установок), R-500 и R-560 (с 2010 г) [357]. В России катализаторы риформинга фирмы UOP эксплуатируются с начала 90-х годов прошлого века. Наибольшее распространение данные катализаторы получили в НК «Газпромнефть» и НК «ЛУКОЙЛ». В настоящее время на НПЗ России катализаторы R-56, R-86 и R-98 загружены на 21 установках общим количеством ~730 т., что составляет ~44 % от общей загрузки катализаторов риформинга по технологии с неподвижным слоем катализатора.

Катализаторы R-86 и R-98 обладают пониженной плотностью и более низкой стоимостью при загрузке при повышенной селективности и сохранении высокой активности. Катализаторы серии R-500, напротив, имеют повышенный насыпной вес для обеспечения максимально высокой активности и стабильности.

Одним из ведущих мировых лицензиаров и производителей катализаторов риформинга является компания Axens [361]. В настоящее время Axens предлагает для технологии со стационарным слоем серию катализаторов риформинга RG (RG-582, RG-682) и совместно с Criterion серию Symphony™ PR-150 PR-156, которые отличаются высокой плотностью и обеспечивают увеличение селективности и стабильности [361]. На НПЗ России катализаторы Axens (RG-582, RG-682, PR-15) эксплуатируются на 9 установках общим количеством ~540 т. или 31 % от суммарной загрузки.

В Китае интенсивно проводили исследования в направлении синтеза катализаторов риформинга для технологии со стационарным слоем катализатора. Получено 24 патента по способу приготовления каталитических систем Pt-Re(Sn)/Al₂O₃-Cl с добавлением различных промоторов (титан, фосфор, лантан, сульфат-ион, цеолиты морденит, бета и др.). В качестве патентообладателей выступают государственные компании SINOPEC и CNPC. На основе проведенных исследований разработаны и в 2002 г. внедрены новые промышленные версии катализаторов риформинга типа PRT-C и PRT-D. Катализаторы представляют собой экструдаты диаметром 1,6 мм, насыпной вес 720 кг/м³, при этом содержание Pt и Re составляет 0,25/0,25 и 0,21/0,46 мас.% соответственно. Катализаторы могут поставляться в окисленной и восстановленной форме, в настоящее время они эксплуатируются на 40 установках НПЗ Китая.

На российском рынке за последние 15 лет хорошо зарекомендовали себя катализаторы серии ПР (марки ПР-71 и ПР-81, разработчик ИППУ СО РАН, которые в настоящее время эксплуатируются на 10 установках (26 % от всего рынка) с обеспечением октанового числа риформата 95-98 ИМ и высоких выходов целевых продуктов [362].

Новые подходы к синтезу эффективных катализаторов риформинга заключаются в получении носителя с высокой дефектностью структуры, критерием которой обоснованно является снижение плотности по гелию. В качестве дефектов носителя выступают катионные вакансии в октаэдрических позициях шпинелеподобной структуры оксида алюминия. В работах [160, 363, 364] экспериментально установлено, что закрепление предшественника активного компонента катализатора риформинга на поверхности галогенсодержащего носителя по механизму лигандного замещения способствует образованию Pt^{σ} -центров в виде комплексов $PtCl_xO_yL_z$, которые локализуются в местах расположения дефектов структуры носителя.

В процессе каталитического риформинга бензиновых фракций для установок с периодической регенерацией используются бифункциональные катализаторы, основой которых является платина, равномерно распределенная на носителе – оксиде алюминия, промотированном хлором. В промышленной практике в настоящее время используются биметаллические и полиметаллические катализаторы риформинга, причем последние наиболее эффективны [146, 357, 361, 365, 366]. Они содержат 0,25-0,30 мас.% платины, 0,25-0,40 мас.% модифицирующего металла и 0,8-1,2 мас.% хлора. В качестве металлов-модификаторов используются олово, германий, титан, иридий, цирконий и др. Основным преимуществом полиметаллических катализаторов риформинга является их высокая стабильность и селективность. Для повышения селективности работы катализаторов используется предварительное сульфидирование. Катализаторы представляют собой черенки диаметром 1,3-1,6 мм с насыпным весом 690-830 кг/м³ и механической прочностью в пределах 1,2-2,2 кг/мм.

В настоящее время на 40 установках риформинга НПЗ России по данной технологии (бензиновый вариант) загружено около 1650 тонн катализаторов, из них 75 % – зарубежные (44 % фирмы UOP и 31 % фирмы Axens) и 25 % – отечественные (14 % – ИППУ СО РАН, 11 % – «НПФ «ОЛКАТ»).

Специалисты ОАО «ВНИИНефтехим» [366, 367] в начале 2000-х разработали новые способы приготовления платино-рениевых катализаторов, один из которых не требует осернения, при этом достигается повышение стабильности в начальный период эксплуатации. На основе данных способов приготовления разработаны два типа катализаторов риформинга КР-200 и КР-201, опытное производство которых освоено в начале 2000-х годов в ЗАО «Промкатализ» (г. Рязань) [368].

По данным пилотных испытаний предлагаемые катализаторы характеризуются высокой активностью и селективностью: октановое число риформата, равное 94-96 (ИМ), достигается при температурах 465-470 °С, а его выход составляет 87-89 мас.%. В то же время данные катализаторы не прошли стадию промышленного внедрения.

Значительно больших успехов с точки зрения промышленного внедрения катализаторов риформинга достигла научно-производственная фирма «ОЛКАТ», которая была организована в 1992 г. ведущими специалистами лаборатории химии и технологии катализаторов ОАО «ВНИИНефтехим». В период 1992-1996 гг. специалистами фирмы были предложены несколько способов приготовления катализаторов риформинга [369–371], которые легли в основу технологии производства промышленных версий катализаторов КР-108У (0,36 мас.% Pt и Re) и РБ-22У (0,25 % Pt и 0,4 % Re). Индекс «У» обозначает использование вместо традиционного носителя А-64 модифицированного оксида алюминия с повышенной насыпной плотностью (до 800 кг/м^3) и более оптимальным радиусом пор (40-55 Å), а также более высокой кислотностью и термостойкостью. Данные катализаторы эксплуатировались на установках риформинга в Хабаровске, Ангарске, Сургуте, Ухте и Туапсе с достижением ИОЧ риформата 93-95 и его выходом 84-86 мас.%.

В дальнейшем специалистами НПФ «ОЛКАТ» были разработаны новые версии катализаторов на основе нового носителя АИ-01, для получения которого используется импортный порошок гидроксида алюминия. Данный гидроксид производится по алкоголятной технологии и представляет собой псевдобемит с низким содержанием Fe, Na_2O , SiO_2 , Cu, Mg и S – менее 0,01 мас.% каждый [372]. На его основе разработаны две модификации катализаторов – РБ-33У (Pt и Re по 0,30 мас.%) и РБ-44У (0,25 % Pt и 0,4 % Re). Обычно используется комбинация данных катализаторов – РБ-33У загружают в головной реактор, а РБ-44У – в остальные. Еще одна марка катализатора данной серии – РБ-35ЮКА (Pt и Re по 0,33 мас.%) была произведена для установки риформинга Новокуйбышевского НПЗ.

Данные катализаторы были произведены и загружены на 4 установках в период 2003-2005 гг. и обеспечили выработку риформата с ИОЧ = 95-97 и выходом 87-89 мас.%. [373]. В настоящее время на основе носителя АИ-05 разработаны новые версии катализаторов РБ-33УШ и РБ-44УШ на сферическом носителе. Данные катализаторы загружены на установках Л-35-11/1000 в Ангарске и Ачинске в 2012 и 2014 гг. соответственно. Фиксированный пробег в Ангарске показал, что в заданных технологических условиях эксплуатации достигается октановое число риформата, равное 96-97 (ИМ) при его выходе 85-86 мас.% и выходе водорода 2,5 мас.%. [365].

Одним из направлений модифицирования катализаторов риформинга является использование различных кислотных промоторов, которые вводят в состав катализаторов для модификации кислотной функции носителя. Так, в ОАО «ВНИИНефтехим», которое в СССР являлось головной организацией в области разработки технологии процесса каталитического риформинга и катализаторов для него [366], с конца 70-х годов прошлого века проводились работы по созданию платиноэрионитных катализаторов риформинга. Катализатор состоит из

платины и хлора, нанесенных на поверхность носителя, представляющего собой композицию γ - Al_2O_3 и эрионита в водородной форме (10-50 % от веса катализатора).

Использование цеолита типа эрионит с размером каналов $\sim 5 \text{ \AA}$ позволяет селективно крекировать низкооктановые н-парафины, при этом не затрагиваются изопарафины и циклические соединения. Это позволяет в легких температурных условиях (350-400 °С) повышать октановое число рафинатов на 8-12 пунктов, при этом глубина превращения гексана и гептана достигает 85-90 % при селективности 95-97 % [374, 375].

Дальнейшее развитие это направление получило в работах НПФ «ОЛКАТ», где предложили использование подобных катализаторов для переработки широкой бензиновой фракции 85-180 °С с высоким содержанием нафтенов (45-50 % и выше), при этом процесс идет при относительно низких температурах 440-470 °С и высокой скорости подачи сырья (4-5 ч⁻¹). Предложенные катализаторы содержат в своем составе платину (возможно, рений) и хлор на носителе из смеси γ - Al_2O_3 , цеолита и аморфного алюмосиликата [376, 377]. В качестве цеолита предложили использовать эрионит, и/или филлипсит, и/или феррьерит, при этом отличительным признаком является уменьшение содержания цеолита (до 3,9 мас.%). Результаты пилотных испытаний данных катализаторов показывают, что их активность (содержание ароматических углеводородов при 480 °С) составляет 74-76 мас.%, селективность (выход риформата C_{5+} при содержании ароматических углеводородов, равном 72 мас.%) – 90-92 мас.%. Данный тип катализаторов реализован в промышленном масштабе на установке ЛКС 35-64 (секция 100) Сургутского ЗСК ОАО «Газпром» [378] с 2002 г.

Следует подчеркнуть, что для их синтеза таких катализаторов [374–378] используются цеолиты зарубежного производства, что обуславливает зависимость их производства и обеспечения отечественных установок от поставки импортного сырья. Кроме того, предложенные катализаторы [376–378] используются для переработки сырья с высоким содержанием нафтенов, что резко ограничивает их возможности.

Одним из ведущих российских разработчиков катализаторов риформинга, получивших широкое промышленное применение является ПАО НПП «Нефтехим» [146]. В период 1991-2000 гг. было заявлено несколько способов приготовления катализаторов риформинга: катализатор на основе смеси платины и промотора, нанесенных на оксид алюминия с добавкой цеолита типа ZSM [379]; катализатор на основе оксида алюминия с промоторами из соединения вольфрама или молибдена [380]; катализатор с использованием солей марганца [381]; - катализатор риформинга, содержащий платину, рений и хлор на носителе в виде композиции оксидов алюминия, титана и марганца; технический результат – повышение стабильности катализатора [382].

На основе вышеперечисленных способов приготовления были разработаны промышленные версии катализаторов риформинга серии REF: монометаллические REF-21 (Cl) и REF-24 (F) произведены в ОАО «Ангарский ЗКиОС» и эксплуатировались на установках риформинга в Ангарске, Краснодаре и Салавате (1995-1999 гг.); полиметаллический REF-23 (марка А – 0,25 % Pt и 0,4 % Re, марка Б – 0,3 % Pt и Re) производился в ЗАО «Промкатализ» в период 1997-2003 гг., наработано 9 партий для НПЗ в Рязани, Новокуйбышевске, Киришах, Ачинске и др.

Опыт промышленной эксплуатации катализаторов REF-23 [383] показал, что выработка риформата с ИОЧ = 95-96 в зависимости от сырья и технологических условий достигается при входных температурах 490-495 °С, при этом концентрация водорода в ВСГ составила 82-85 об.%, а выход стабильного катализата 85-90 мас.% В настоящее время ОАО «НПП Нефтехим» предлагает новые марки катализаторов риформинга REF-125 (0,25 % Pt и 0,4 % Re) и REF-130 (Pt и Re по 0,3 мас.%), которые отличаются повышенной стабильностью и обеспечивают ИОЧ риформата 96-99 (ИМ) в зависимости от качества сырья, однако они не получили промышленного внедрения.

Одним из ведущих отечественных разработчиков катализаторов риформинга является ЦНХТ ИК СО РАН (до 2019 г. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, сокращенно – ИППУ СО РАН). Более 20 лет в ИППУ СО РАН проводятся фундаментальные работы по изучению устройства катализаторов риформинга на основе системного подхода к конструированию катализаторов [160]. Результатом работ явилось создание и внедрение в промышленность серии полиметаллических катализаторов риформинга ПР.

Производство катализаторов ПР-50, 51 освоено в промышленном масштабе в 1992 г. на технологической линии ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) [384]. Катализаторы представляют собой экструдаты на основе γ -Al₂O₃ диаметром 2,2±0,1 мм с однородной пористой структурой, на поверхности которой нанесены платина и рений. Катализаторы обладают высокой удельной поверхностью (280 м²/г) и механической прочностью (не менее 1,2 кг/мм). Следует отметить, что катализатор ПР-50 отличается от ПР-51 повышенным содержанием платины (0,35 против 0,25 мас.% соответственно) и предназначен для загрузки в головной реактор блока риформинга для повышения устойчивости к сверхнормативным проскокам вредных примесей. В период с 1992 по 1999 гг. выпущено 4 партии катализаторов ПР-50, ПР-51 для установок риформинга Л-35-11/300 (ЗАО «Рязанская НПК»), для установки ЛЧ-35-11/600 (ЗАО «Рязанская НПК») и для установки ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ».

В 2001 году осуществлено освоение технологии промышленного производства катализатора ПР-51 в ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Основное отличие данной технологии заключается в применении порошковой технологии синтеза носителя с последующей его пластификацией и формовкой на экструдере

непрерывного действия производства фирмы «APV Baker» (Англия). Новая технология позволила оптимизировать условия пластификации и формовки носителя, а также увеличить его механическую прочность. В результате была выпущена промышленная партия катализатора ПР-51 в количестве 25 тонн, которая была загружена на установку ЛГ-35-11/300 ОАО «НПК-Галичина», Украина [385].

Наибольший опыт эксплуатации катализаторов ПР-50, 51 достигнут на установках риформинга ЛЧ-35-11/600 и Л-35-11/300 ЗАО «Рязанская НПК» [386, 387]. При нормативных условиях эксплуатации катализаторы обеспечивают производство компонента бензина с октановым числом 95-96 (ИМ) с выходом 85-87 мас.%. Катализаторы ПР-50, 51 демонстрируют высокую устойчивость в случае отклонения работы установки от технологического режима: многократные остановки и пуски, повышенная влажность водородсодержащего газа (ВСГ), сверхнормативные проскоки серы в гидрогенизат. За 10 лет эксплуатации проведено 8 регенераций, при этом катализатор полностью восстанавливал свои каталитические свойства.

Новые экологические требования к качеству бензина определяют необходимость повышения жесткости процесса риформинга до ИОЧ=97-98 и выше. Этот факт, а также жесткая конкуренция с импортными катализаторами последнего поколения, способствовали работе по созданию новых версий катализаторов серии ПР [149]. В результате была разработана новая версия катализатора ПР-71 [388, 389]. По данным пилотных испытаний [388] катализатор ПР-71 показал лучшую активность, чем ПР-51. Значения октанового числа риформата при 464 °С равны 95-96 (ИМ), а при 474 °С - 98-100 (ИМ), что на 6-7 °С меньше, чем для ПР-51. Катализатор ПР-71 в сравнении с ПР-51 также отличается повышенной селективностью – выход риформата на 2-3 мас.% выше при равной жесткости процесса. К основным достоинствам нового катализатора ПР-71 относятся устойчивая выработка риформата с ОЧ=98-100 (ИМ) и повышенная длительность реакционного цикла (в 1,3 раза по сравнению с катализатором ПР-51).

В период 2003-2006 гг. в ЗАО «Промышленные катализаторы» проведена модернизация технологических линий производства катализаторов риформинга с целью организации производства катализаторов новых марок. В результате была освоена технология промышленного производства нового катализатора ПР-71 [390]. В марте-апреле 2004 г. на модернизированных линиях ЗАО «Промышленные катализаторы» выпущена первая партия катализатора ПР-71. Катализатор (43,1 тонны) загружен в реактор Р-104 установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «ЛИНОС» ТНК-Украина (с 2006 г. ЗАО «ЛИНИК»). Кроме того, в 2005 г. было выпущено еще 2 партии катализатора ПР-71, которые были загружены на установку ЛЧ-35-11/600 ЗАО «Рязанская НПК» в количестве 35 тонн и на установку Л-35-11/300 ОАО «Саратовский НПЗ» – 22 тонны. Данные промышленной эксплуатации свидетельствуют о

высокой активности и селективности разработанных катализаторов ПР-71 [362], и в целом катализаторы серии ПР не уступают импортным аналогам, а по некоторым показателям превосходят их.

В период 2010-2012 гг. на технологической линии ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» НК «Роснефть» была освоена новая технология производства катализаторов риформинга ПР-81 и ШПР-81. Технология производства катализаторов ПР-81 освоена на основе порошковой технологии по двум вариантам: а) получение порошка гидроксида алюминия из продукта переосаждения отечественного тригидрата алюминия; б) использование готового порошка гидроксида алюминия, полученного по алкоголятной технологии фирмы Sasol. Технология производства катализатора ШПР-81 основана на использовании готового модифицированного сферического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, произведенного фирмой Sasol по техническому заданию ИППУ СО РАН. В результате были произведены партии катализаторов серии ПР/ШПР для установки ЛП-35-11/40 ООО компании «Пурнефтепереработка» НК «Роснефть», ПР-81F для установки Л-35-6 ОАО «Газпром нефтехим Салават» и катализаторы для комбинированной загрузки ПР-81/ШПР-81 для установки Л-35-11/600 ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ».

В заключении раздела можно сказать, что большинство публикаций и патентов описывают способы приготовления полиметаллических катализаторов риформинга на основе платины и рения в качестве основных компонентов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом основное направление – повышение их активности и селективности.

На Российские нефтеперерабатывающие заводы активно загружают катализаторы риформинга ведущих мировых лицензиаров в данной области – UOP (США) – марки R-56, R-86 и R-98, а также Axens (Франция) – марки RG-482, RG-582, RG-682, PR-9 и PR-15. В общей загрузке установок риформинга со стационарным слоем доля импортных катализаторов в настоящее время составляет 75 %. Отечественные разработчики освоили промышленные версии катализаторов риформинга РБ-33, 44У (в том числе марка Ш), СГ-3П-М и ГПС фирмы «ОЛКАТ», ПР-50, 51, ПР-71 и ПР-81 (в том числе марка Ш) ИППУ СО РАН, а также REF-23 и REF-24 ПАО «НПП Нефтехим». Доля отечественных катализаторов в общей загрузке установок риформинга со стационарным слоем катализатора составляет в настоящее время 25 %.

Следует подчеркнуть, что все вышеперечисленные катализаторы обеспечивают октановое число риформата 95-97 (ИМ) при содержании ароматических углеводородов на уровне 60-64 мас. %.

В качестве промоторов для регулирования кислотной функции активно используют хлор и фтор, а также цеолиты типа эрионит и ZSM. Введение в состав катализаторов риформинга цеолитов типа эрионит обеспечивает увеличение кислотной функции, снижение рабочей

температуры и придает эффект избирательного расщепления низкооктановых парафиновых углеводородов. В совокупности это дает необходимый эффект в направлении выработки риформатов с пониженным содержанием ароматических углеводородов. Отечественных цеолитов для селектокрекинга парафиновых углеводородов бензинового ряда C_5-C_6 не выпускается. В этой связи актуально подобрать приемлемый отечественный модификатор для усиления кислотной функции для оптимизации активности катализатора риформинга в направлении ароматизации и частичного гидрокрекинга непревращенных парафиновых углеводородов, имеющих низкие октановые числа. Оптимальное соотношение кислотной и металлической функций в катализаторах риформинга даст возможность их использования на установках риформинга, на которых в качестве сырья используют бензиновые фракции, богатые нефтенowymi углеводородами. Возможна их комбинированная загрузка с обычными катализаторами риформинга для выработки высокооктанового риформата с пониженным содержанием ароматических углеводородов.

4.2 Синтез и физико-химические исследования катализаторов с регулированием кислотной функции

В соответствии с имеющимся в ЦНХТ ИК СО РАН опытом приготовления и эксплуатации в промышленных условиях катализаторов риформинга в качестве промоторов кислотной функции в данной работе использовали хлор и фтор. Для целей исследования приготовлены носители катализаторов на основе гамма оксида алюминия с добавкой фторид-ионов в диапазоне концентрации от 0,4 до 2 мас.%. Затем на эти носители адсорбционной пропиткой добавляли активные компоненты – платину, рений и хлор. После внесения активных компонентов катализаторы активировали при высокой температуре прокаливания в токе осушенного воздуха при 500°C , восстанавливали в токе осушенного водорода при 500°C . Подготовленные таким образом образцы передавали на исследования физико-химических свойств и каталитических характеристик. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор риформинга марки ПР-81, разработанный в ИПТУ СО РАН.

4.2.1 Приготовление носителей и катализаторов

Носители катализаторов были приготовлены на основе порошка гидроксида алюминия марки Pural SB производства фирмы Sasol GmbH. Синтезированные носители различались количеством модифицирующих добавок фтора, который добавляли на стадии пластификации порошка гидроксида алюминия. Использовался носитель, приготовленный по методике, аналогичной для производства носителя промышленного катализатора риформинга марки ПР-81. Для этого в лабораторных условиях порошок гидроксида алюминия пластифицировали органической кислотой с добавлением модифицирующего раствора, формовали в экструдаты, сушили с подъемом температуры и выдержкой при 120°C 1 час и прокаливали при 600°C 3 часа для получения γ -Al₂O₃. Модифицирующий раствор готовили из расчета на содержание в носителе следующих компонентов в количестве: цирконий – 0,3 мас.%; сульфат-ион – 0,32 мас.%; уксусная кислота – 0,7 мас.%; щавелевая кислота – 0,07 мас.%.

Для усиления кислотной функции катализатора в качестве модифицирующей добавки был выбран фтор. Фтор добавляли в носитель в составе модифицирующего раствора на стадии пластификации порошка гидроксида алюминия. Для изучения влияния фтора на свойства носителя и катализатора была приготовлена серия с содержанием фтора от 0,4 до 2,0 мас.%. Катализаторам этой серии был присвоен индекс РФ-04÷2,0. (таблица 4.1)

Таблица 4.1 – Номенклатура и содержание активных компонентов в катализаторах Pt-Re/Al₂O₃, мас.%

Катализатор	Pt	Re	F	Cl
РФ-0	0,23	0,28	0	1,0
РФ-0,4	0,25	0,30	0,4	0,9
РФ-0,8	0,24	0,29	0,8	0,8
РФ-1,2	0,26	0,31	1,2	0,8
РФ-1,6	0,23	0,28	1,6	0,7
РФ-2,0	0,24	0,30	2,0	0,6

Данные по величине удельной поверхности катализаторов с добавками фтора показаны в табл. 4.2. Результаты определения удельной поверхности приготовленных образцов катализатора показали, что все исследуемые образцы обладают высокоразвитой поверхностью и по этому показателю соответствуют техническим требованиям к катализаторам риформинга.

Таблица 4.2 – Величина удельной поверхности Pt-Re/Al₂O₃ катализаторов промотированных фтором

Наименование образца	РФ-0	РФ-0,6	РФ-1,1	РФ-1,8	R-98
S _{БЭТ} , м ² /г	220	226	233	234	213

Сводные результаты исследований текстурных характеристик по изотермам низкотемпературной адсорбции азота образцов катализатора в сравнении с образцом РФ-0, а также с зарубежным аналогом катализатором R-98 представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Текстурные характеристики

Наименование показателей	РФ-0	РФ-0,6	РФ-1,6	РФ-2,0	R-98
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,55	0,55	0,57	0,60	0,54
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	211	212	228	224	213
Преобладающий радиус пор, Å	52	52	50	54	51

Как видно из таблицы, текстурные характеристики свидетельствуют о практически идентичных показателях с пористой структурой модифицированных образцов с образцами сравнения РФ-0, а также с зарубежным аналогом катализатором R-98.

Параметры механической прочности катализаторов показаны в таблице 4.4. Из представленных в таблице результатов видно, что средние значения механической прочности исследованных образцов составляют 1,6 кг/мм и соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к катализаторам риформинга. Следует отметить, что прочность приготовленных образцов находится на уровне прочности зарубежного промышленного аналога R-98.

Таблица 4.4 – Показатели механической прочности

Образец	Диаметр гранулы средний, мм	Площадь сечения гранулы, мм ²	Коэффициент прочности средний, кг/мм
РФ-0,6	1,6	2,01	1,61
РФ-1,1	1,6	2,01	1,62
РФ-1,8	1,6	2,01	1,61
РФ-0	1,6	2,01	1,61
R-98	1,6	2,01	1,62

Таким образом, в результате проведенных исследований текстуры и механической прочности приготовленных образцов катализаторов можно заключить, что приготовленные образцы по основным текстурным показателям, а также по механической прочности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к катализаторам риформинга.

4.2.2 Кислотные свойства катализаторов Pt-Re/Al₂O₃, промотированных добавкой фтора

Перечень и номенклатура синтезированных образцов катализаторов приведены в таблице 4.1. Из таблицы следует, что фактическое содержание платины и рения соответствует расчетному значению в пределах точности измерения ($\pm 0,02$ мас.%). Содержание фтора соответствует расчетному с учетом потерь при анализе на уровне 10 %. Содержание хлора снижается от 1 до 0,6 мас.% при увеличении содержания фтора до 2 мас.%. Данный факт можно объясняется конкуренцией хлора и фтора при адсорбции на поверхности γ -Al₂O₃, при этом прочность связи фтора выше, что приводит к частичному вытеснению и снижению содержания хлора на поверхности катализатора.

Исследование кислотных свойств катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака, профили ТПД показаны на рис. 4.1. Количественная оценка распределения кислотных центров по силе в исследованных катализаторах представлена в таблице 4.5. Общее количество кислотных центров (к.ц.) носителя выражается через удельное (на грамм носителя) количество десорбированного аммиака. Количество слабых, средних и сильных кислотных центров определяли по методике, предложенной в [391], для этого исследованный температурный интервал 100-600°C был разделен на температурные области десорбции аммиака 100-250, 250-400 и 400-600°C, соответствующие слабым, средним и сильным кислотным центрам, соответственно. Общая площадь под каждой кривой соответствует суммарному удельному количеству десорбированного аммиака с исследуемого катализатора.

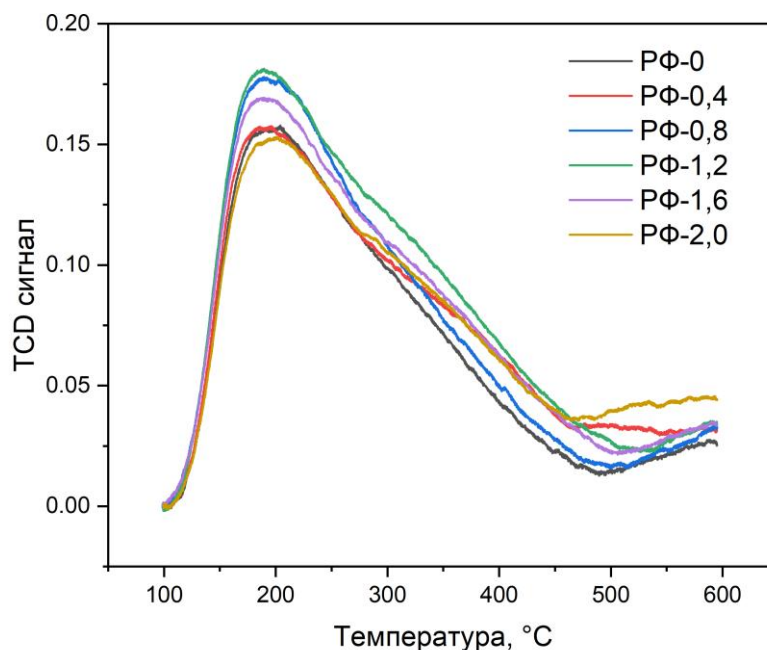


Рисунок – 4.1. ТПД аммиака для катализаторов РФ с разным содержанием фтора

Таблица 4.5 – Результаты исследования кислотных свойств катализаторов методом ТПД аммиака

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	Количество десорбированного аммиака				мкмоль/м ²
		мкмоль/г				
		Слабые к.ц. 100-250 °C	Средней силы к.ц. 250-400 °C	Сильные к.ц. 400-600 °C	Сумма к.ц.	
РФ-0	260	210,0	170,3	59,6	440,0	1,69
РФ-0,4	256	216,3	177,2	79,7	473,1	1,84
РФ-0,8	260	218,0	183,0	82,2	483,2	1,86
РФ-1,2	255	220,1	189,0	84,3	493,4	1,93
РФ-1,6	257	217,2	189,9	90,5	497,6	1,93
РФ-2,0	253	214,9	188,5	97,3	500,7	1,97

Из представленных в таблице результатов видно, что при увеличении содержания фтора наблюдается увеличение общей кислотности катализатора от 440,0 до 500,7 мкмоль/г или от 1,69 до 1,97 мкмоль/м². Количество слабых кислотных центров существенно не изменяется. Прирост общей кислотности катализаторов осуществляется за счет прироста средних и сильных кислотных центров, при этом, в диапазоне концентрации фтора от 1,2 до 2,0 мас.% – за счет сильных кислотных центров.

4.2.3 Каталитические исследования на модельном сырье в риформинге гептана

Испытания катализаторов в реакции превращения гептана проводили на каталитической установке с изотермическим реактором проточного типа по методике [394, 395]. Масса загрузки фракции катализатора 0,2–0,7 мм составляла 1 г. Условия каталитических испытаний приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Условия каталитических испытаний

Температура	ОСПС, ч ⁻¹	H ₂ /сырье, моль/моль	Давление, МПа
460	8	5	1,5
480	10	5	1,5
500	12	5	1,5
520	14	5	1,5

Стоит обратить внимание, что при проведении испытаний вместе с подъемом температуры увеличивали объемную скорость подачи сырья (ОСПС). Такая операция позволяет увеличить исследуемый температурный интервал за счет снижения времени контакта катализатора и сырья на каждой стадии. Варьирование ОСПС позволяет расширить наблюдаемый диапазон различий между исследуемыми образцами.

Оценка качества катализаторов производилась по критериям активности и селективности. Критерием активности является зависимость октанового числа риформата (ИМ, исследовательский метод) от температуры процесса. Критерием селективности является зависимость выхода стабильного катализата C₅₊ от октанового числа. Кроме того, целевым показателем превращения гептана на исследуемых катализаторах является содержание ароматических углеводородов в катализате при фиксированном октановом числе.

Результаты испытаний катализаторов серии РФ при изменении концентрации фтора от 0 до 2 мас.% представлены в таблице 4.7 и на рисунках 4.2-4.10.

Таблица 4.7 – Результаты испытаний катализаторов РФ в модельной реакции

(условия испытаний: P = 1,0 МПа, T = 460-520 °С, ОСПС = 8-14 ч⁻¹, H₂/гептан = 5 моль/моль)

Кат-р	T °С	ОСПС 1/час	X C ₇ %	S(Ap.)	Y C _{1-C4} мас.%	C _{1,2} /C _{3,4} мол/мол	Ar./C ₁₋₄ мас/мас	Y C ₅₊ мас.%	Ar. в C ₅₊ мас.%	Выход у/в C ₅₊ , мас.%					ИОЧ
										н-параф	и-параф	нафтены	аромат	др. C ₇	
РФ-0	460	8	66,0	0,366	6,6	0,35	0,81	93,4	5,7	35,6	50,1	2,2	5,3	0,2	42,2
	480	10	74,6	0,402	10,8	0,44	0,93	89,2	11,3	27,6	48,9	2,3	10,1	0,3	50,4
	500	12	83,1	0,439	14,9	0,51	1,12	85,1	19,5	19,9	46,2	2,1	16,6	0,3	60,9
	520	14	88,2	0,463	18,7	0,58	1,26	81,3	29,0	15,5	40,1	1,8	23,5	0,3	70,4
РФ-0,4	460	8	78,0	0,308	14,6	0,29	0,59	85,4	10,1	25,3	49,0	2,1	8,7	0,3	51,6
	480	10	84,5	0,377	18,2	0,31	0,82	81,8	18,2	19,5	44,5	2,0	14,9	0,9	60,5
	500	12	89,1	0,417	21,6	0,38	1,00	78,4	27,6	15,6	39,2	1,7	21,6	0,3	69,8
	520	14	93,5	0,461	25,4	0,42	1,20	74,6	41,1	11,6	30,9	1,2	30,6	0,2	81,5
РФ-0,8	460	8	82,0	0,257	18,2	0,27	0,42	81,8	9,4	20,4	51,4	2,1	7,7	0,2	54,1
	480	10	87,0	0,318	23,0	0,31	0,59	77,0	17,5	16,1	45,2	1,9	13,5	0,3	62,5
	500	12	91,4	0,384	27,1	0,42	0,83	72,9	30,7	12,7	36,1	1,4	22,4	0,3	73,5
	520	14	94,1	0,417	29,1	0,49	0,98	70,9	40,1	10,7	30,1	1,1	28,4	0,5	81,3
РФ-1,2	460	8	89,2	0,209	33,4	0,21	0,30	66,7	15,2	14,1	40,8	1,6	10,1	0,1	62,9
	480	10	94,2	0,260	38,6	0,23	0,41	61,4	25,7	11,4	33,0	1,1	15,8	0,1	70,9
	500	12	95,8	0,294	40,2	0,28	0,53	59,8	35,8	13,6	24,0	0,7	21,4	0,1	80,0
	520	14	97,5	0,355	43,4	0,34	0,68	56,6	51,9	7,6	19,0	0,5	29,4	0,1	91,9
РФ-1,6	460	8	94,1	0,168	48,4	0,12	0,22	51,6	20,7	9,6	30,2	0,9	10,7	0,2	69,4
	480	10	97,0	0,193	58,3	0,16	0,26	41,7	36,4	7,0	18,9	0,5	15,2	0,1	81,5
	500	12	98,3	0,242	57,8	0,20	0,36	42,2	48,6	6,4	14,9	0,3	20,5	0,1	90,6
	520	14	99,1	0,289	55,5	0,25	0,47	44,5	58,4	5,8	12,4	0,2	26,0	0,1	98,0
РФ-2,0	460	8	96,3	0,169	60,3	0,08	0,22	39,7	32,7	7,1	19,1	0,5	13,0	0,0	78,2
	480	10	97,6	0,205	60,3	0,10	0,27	39,7	41,3	6,3	16,5	0,4	16,4	0,1	84,9
	500	12	98,8	0,252	59,9	0,12	0,36	40,1	54,1	5,5	12,2	0,3	21,7	0,5	94,1
	520	14	99,6	0,258	63,1	0,18	0,37	36,9	63,1	4,5	8,5	0,1	23,3	0,6	100,4

Обозначения: ОСПС – объемная скорость подачи сырья; X C₇ – конверсия гептана; S(Ap) - селективность ароматизации; Y – выход; C₅₊ - стабильный риформат

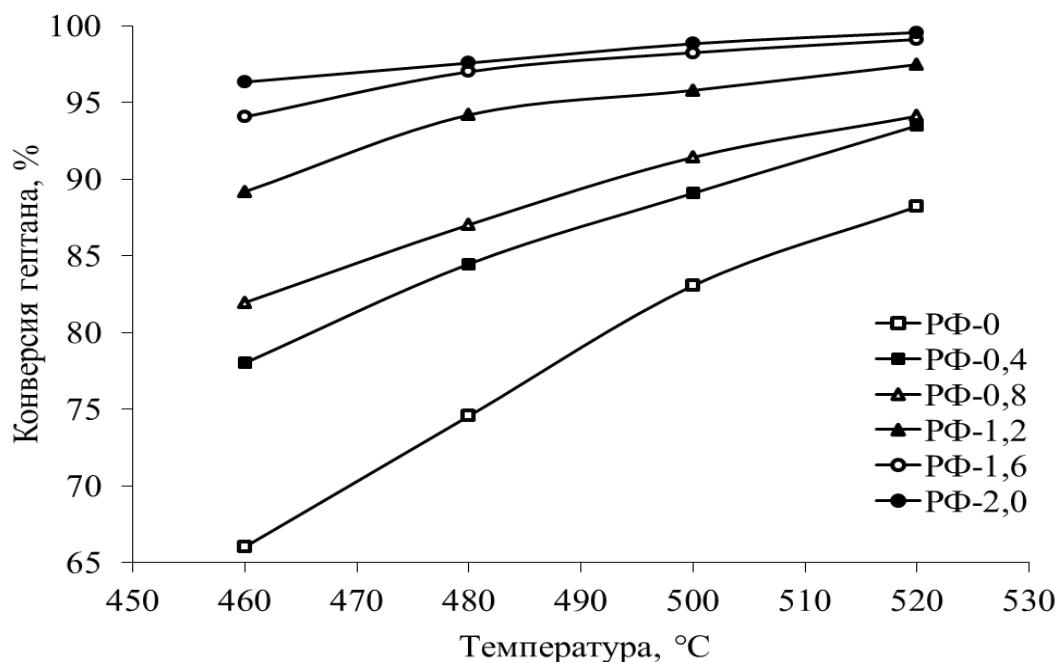


Рисунок 4.2 – Зависимости конверсии гептана от температуры для катализаторов с различным содержанием фтора

Результаты измерения конверсии гептана при различной температуре реакции показаны в табл. 4.7 и на рисунке 4.2. При добавлении фтора от 0,4 до 2 мас.% температура достижения высокой конверсии гептана значительно понижается. Так, для образца РФ-0 температура достижения 90 % конверсии составляет более 520°C, для образцов РФ-0,4, РФ-0,8 и РФ- 1,2 данная конверсия достигается при температурах 480-500°C, т.е. наблюдается снижение на 20-40°C. Для образцов РФ-1,6, РФ-2,0 снижение температуры для конверсии 94-96% достигает 60°C. Таким образом, при увеличении содержания фтора значительно снижается температура достижения требуемой конверсии гептана.

На рисунке 4.3 показана зависимость октанового числа (ИОЧ) стабильного катализата C_{5+} от конверсии гептана. Из рисунка видно, что с увеличением содержания фтора фиксированное октановое число катализата достигается при более высокой конверсии гептана. Однако требуемая температура для данной конверсии, как следует из сказанного выше, снижается на 40-60 °C и более.

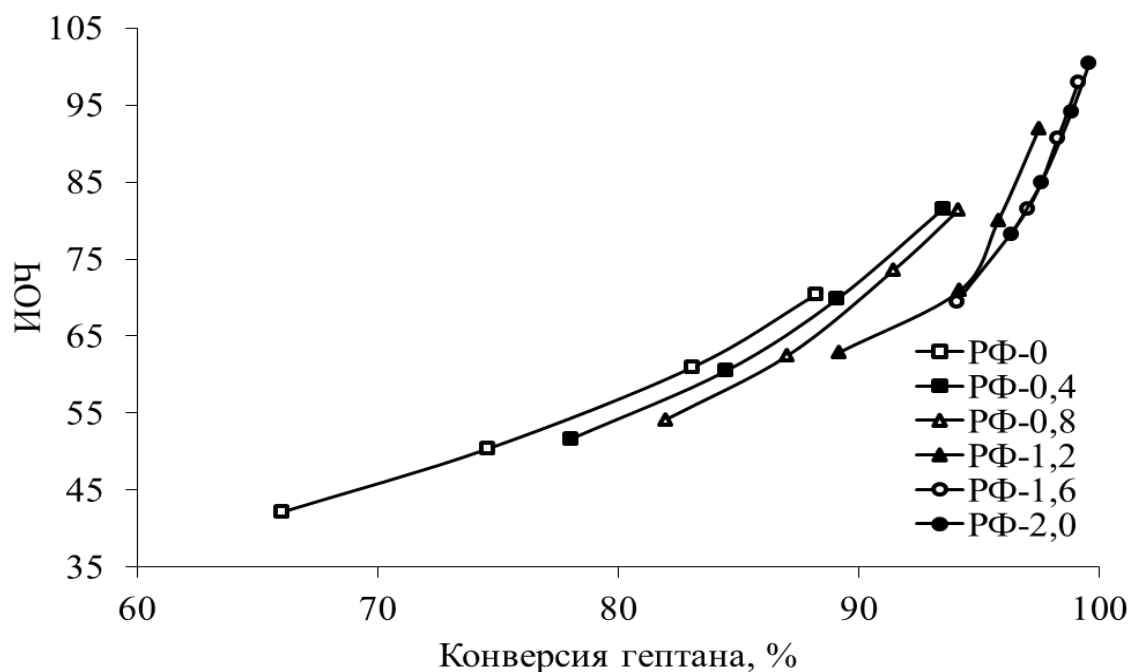


Рисунок 4.3 – Зависимость октанового числа риформата от конверсии гептана

Селективность процесса ароматизации гептана характеризуется выходом углеводородов C_{5+} . Такая зависимость представлена на рис. 4.4. Видно, что с увеличением октанового числа выход риформата падает. Причем такая зависимость нарастает при переходе к более высокой концентрации фтора в катализаторе.

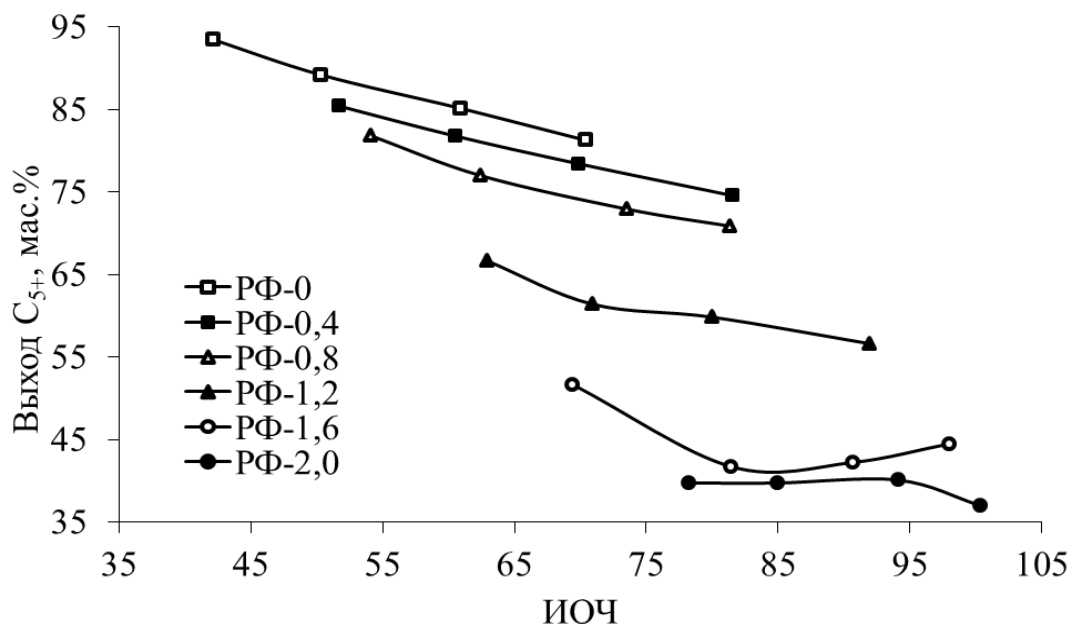


Рисунок 4.4 – Выход стабильного риформата от октанового числа для катализаторов с различным содержанием фтора

Следует отметить, что при использовании модельного сырья гептана за счет протекания реакций гидрокрекинга образуется пропан и бутан, которые снижают выход C_{5+} продукта. При риформинге реального сырья расщеплению будут подвергаться преимущественно C_{8+} -углеводороды. В результате этих реакций будут образовываться углеводороды состава C_4-C_6 , что будет компенсировать падение выхода продукта. В конечном итоге снижение выхода C_{5+} при переработке реальной бензиновой фракции будет минимальным.

Важным показателем качества риформата является содержание в нем ароматических углеводородов. На рисунке 4.5 показана зависимость содержания ароматических углеводородов в C_{5+} риформате от его октанового числа. Катализатор без фтора в режиме выработки риформата с ИОЧ=70 дает содержание ароматических углеводородов 29 мас.%. При использовании катализаторов с фтором содержание ароматических углеводородов в режиме фиксированной жесткости с ИОЧ=70 лежит в диапазоне 21-28 мас.%, то есть на 1-8 мас.% ниже исходного образца. Снижение ароматических углеводородов при введении фтора при сохранении октанового числа придает экологически привлекательные характеристики высокооктановому продукту для направления его в товарный бензин.

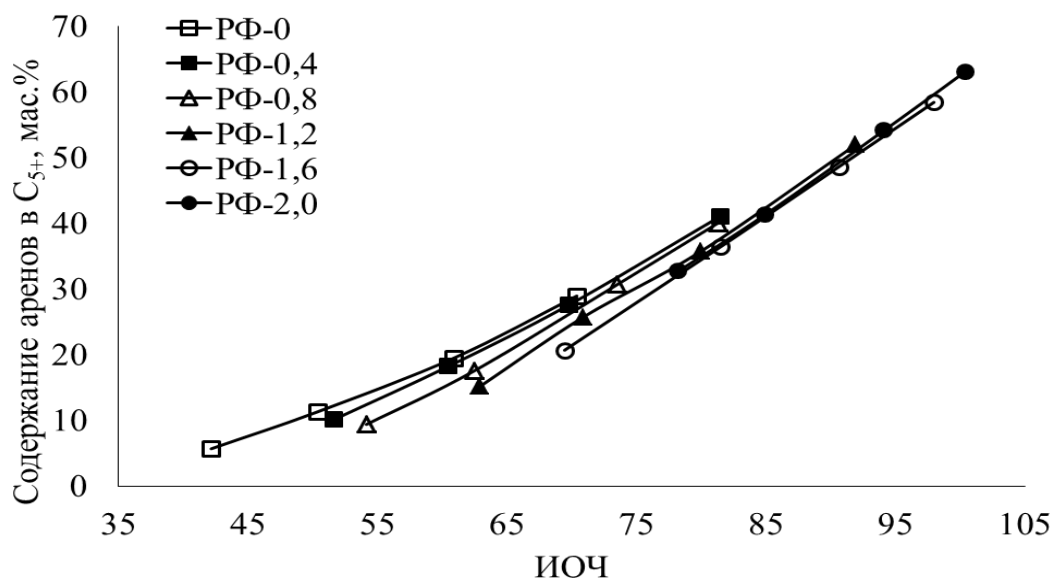


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания ароматики от октанового числа риформата

Таким образом, результаты риформинга модельного сырья гептана позволяют сделать следующие выводы:

- фтор в катализаторе повышает его активность, выраженную конверсией гептана и октановым числом катализата;

- в то же время, снижается селективность работы катализатора и уменьшается выход целевого продукта C_{5+} при фиксированном октановом числе катализата;

– селективность ароматизации гептана в катализаторах при добавлении фтора понижается от 0,463 до 0,168-0,417. Как результат возможно снижение ароматических углеводородов от 1 до 8 мас. %.

В целом это позволяет прогнозировать снижение содержания ароматических углеводородов в стабильном катализате при переработке реального сырья в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98.

4.2.4 Каталитические испытания в риформинге на реальном сырье

Пилотные испытания на реальном сырье проведены с использованием прямогонной бензиновой фракции АО «Газпромнефть – МНПЗ» после ее предварительной гидроочистки для удаления серу-, азот- и кислородсодержащих соединений для предотвращения отравления катализаторов. Содержание данных примесей в гидрогенизате должно быть менее 0,5 ppm. Углеводородный состав гидрогенизата фр. 105-183 °С АО «Газпромнефть – МНПЗ» в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Групповой состав сырья

Показатели	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀₋₁₁	ИТОГО
Парафины (т.ч. изомеры)	0,4	16,2 (7,5)	15,0 (7,7)	11,2 (6,0)	13,7 (9,3)	56,5 (30,5)
Нафтены	0,4	11,3	12,5	7,9		32,1
Ароматические у/в	0,03	2,0	3,3	3,4	2,0	10,8
ИТОГО	0,83	29,5	30,8	38,7		99,4*

* - остаток: олефины – 0,6 мас. %

Для испытаний в риформинге на реальном сырье приготовлены укрупненные партии Pt-Re/Al₂O₃ катализаторов с различным содержанием кислотного модификатора фтора. В качестве образца сравнения использован промышленный катализатор марки ПР-81А (разработан в ЦНХТ СО РАН). Номенклатура и химический состав образцов из укрупненных партий показаны в табл. 4.9.

Таблица 4.9 – Химический состав образцов Pt-Re/Al₂O₃ катализаторов с различным содержанием кислотного модификатора фтора

Индекс катализатора	Содержание фтора в носителе, мас.%	Содержание компонентов, мас.%
РФ-0,4	0,4	Pt – 0,25 ± 0,02; Re – 0,30 ± 0,02; Cl – 0,6 ± 0,05
РФ-1,2	1,2	
РФ-1,6	1,6	

В таблицах 4.10-4.14 представлены данные по материальному балансу процесса и основные характеристики целевого продукта – риформата (октановое число и содержание ароматических углеводородов). Кроме того, на рисунках 4.6–4.10 представлены графические зависимости основных показателей процесса по критериям активности и селективности.

Таблица 4.10 – Материальный баланс процесса риформинга для катализатора ПР-81А

Условия: ОСПС – 1,5 ч⁻¹, скорость подачи сырья – 45 мл/ч, циркуляция ВСГ – 1400 нл/л сырья

Показатели	T = 460 °C	T = 470 °C	T = 480 °C	T = 490 °C
Подано сырья, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, мас. %:				
<i>Риформат C₄₊</i> *	88,9	87,4	85,9	84,4
<i>Риформат C₅₊</i>	88,4	86,3	83,2	81,1
Σ парафины, в т.ч.	34,8	31,0	25,2	21,2
пентаны	4,3	4,7	6,1	6,7
гексаны	4,5	5,3	6,0	6,0
гептаны	13,0	12,2	9,3	6,6
октаны	9,0	6,8	3,3	1,6
нонаны +	4,0	2,0	5,0	0,1
Σ нафтены	2,6	1,6	0,8	0,5
Σ ароматика, в т.ч.	51,0	53,7	57,2	59,4
бензол	0,9	1,2	1,5	1,7
<i>Углеводородные газы C₁–C₄</i>	9,5	11,4	14,2	16,2
метан	1,4	1,7	1,5	1,7
этан	1,6	2,1	2,5	3,1
пропан	3,0	3,5	4,5	5,1
бутаны	3,5	4,1	5,7	6,3
<i>Водород</i>	2,1	2,3	2,6	2,7
Итого, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Ароматика в C ₅₊ , мас. %	57,7	62,2	68,8	73,2
Ароматика в C ₄₊ , мас. %	57,4	61,4	66,6	70,4
ИОЧ риформата (расчет)	89,7	91,8	97,4	101,5

* из расчета, что 2 мас. % (на сырье) бутанов удаляются с ВСГ, а 1 мас. % (на сырье) – с газами стабилизации

Таблица 4.11 – Материальный баланс процесса риформинга для катализатора РФ-0,4

Условия: ОСПС – 1,5 ч⁻¹, скорость подачи сырья – 45 мл/ч, циркуляция ВСГ – 1400 нл/л сырья

Показатели	T = 440 °C	T = 450 °C	T = 460 °C	T = 470 °C	T = 480 °C	T = 490 °C
Подано сырья, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, мас. %:						
<i>Риформат C₄₊</i> *	89,8	88,9	87,8	86,4	84,7	82,7
<i>Риформат C₅₊</i>	88,2	86,4	84,8	82,4	80,0	77,8
Σ парафины, в т.ч.	35,0	37,0	33,4	29,8	26,4	21,3
пентаны	5,1	6,3	6,4	7,8	7,7	7,6
гексаны	4,9	6,0	8,0	7,6	7,8	7,2
гептаны	14,0	14,1	12,4	10,9	8,5	5,5
октаны	10,3	8,1	5,6	3,0	2,3	1,0
нонаны +	4,7	2,5	1,0	0,5	0,1	0,0
Σ нафтены	2,8	1,8	1,3	1,0	0,7	0,4
Σ ароматика, в т.ч.	46,4	47,6	50,1	51,6	53,0	56,1
бензол	1,1	1,4	1,7	1,8	2,0	2,1
<i>Углеводородные газы C₁–C₄</i>	10,0	11,6	13	15,2	17,6	19,7
метан	1,1	1,2	1,3	1,5	1,7	2,3
этан	1,2	1,4	1,7	2,0	2,5	3,3
пропан	3,1	3,5	4,0	4,7	5,1	6,2
бутаны	4,6	5,5	6,0	7,0	7,7	7,9
<i>Водород</i>	1,8	2,0	2,2	2,4	2,4	2,5
Итого, мас. %	100,0	100,0	100	100,0	100,0	100,0
Ароматика в C ₅₊ , мас. %	52,6	55,1	59,1	62,6	66,3	72,1
Ароматика в C ₄₊ , мас. %	51,7	53,5	57,1	59,7	62,6	67,8
ИОЧ риформата (расчет)	84,2	87,0	91,0	94,7	97,9	102,1

* из расчета, что 2 мас. % (на сырье) бутанов удаляются с ВСГ, а 1 мас. % (на сырье) – с газами стабилизации

Таблица 4.12 – Материальный баланс процесса риформинга для катализатора РФ-1,2
 Условия: ОСПС – 1,5 ч⁻¹, скорость подачи сырья – 45 мл/ч, циркуляция ВСГ – 1400 нл/л сырья

Показатели	T = 420 °C	T = 440 °C	T = 450 °C	T = 460 °C
Подано сырья, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, мас. %:				
<i>Риформат C₄₊</i> *	91,3	88,2	86,7	86,0
<i>Риформат C₅₊</i>	87,8	81,2	79,2	78,5
Σ парафины, в т.ч.	40,0	32,5	29,5	27,4
пентаны	6,6	8,9	8,6	9,1
гексаны	6,6	8,8	8,8	9,5
гептаны	13,4	10,3	9,1	7,2
октаны	9,4	4,0	2,8	1,5
нонаны +	4,0	0,5	0,2	0,1
Σ нафтены	4,5	1,6	1,0	0,7
Σ ароматика, в т.ч.	43,3	47,2	48,7	50,4
бензол	1,0	1,6	1,8	2,0
<i>Углеводородные газы C₁–C₄</i>	10,6	17,0	18,9	19,5
метан	0,3	0,6	0,6	0,8
этан	0,7	1,2	1,5	1,6
пропан	3,1	5,2	6,3	6,6
бутаны	6,5	10,0	10,5	10,5
<i>Водород</i>	1,6	1,8	1,9	2,0
Итого, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Ароматика в C ₅₊ , мас. %	49,3	58,1	61,5	64,2
Ароматика в C ₄₊ , мас. %	47,4	53,5	56,2	58,6
ИОЧ риформата (расчет)	84,1	92,4	94,8	97,5

* из расчета, что 2 мас. % (на сырье) бутанов удаляются с ВСГ, а 1 мас. % (на сырье) – с газами стабилизации

Таблица 4.13 – Материальный баланс процесса риформинга для катализатора РФ-1,6
 Условия: ОСПС – 1,5 ч⁻¹, скорость подачи сырья – 45 мл/ч, циркуляция ВСГ – 1400 нл/л сырья

Показатели	T = 420 °C	T = 440 °C	T = 450 °C	T = 460 °C
Подано сырья, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Получено, мас. %:				
<i>Риформат C₄₊</i> *	91,2	89,0	88,7	86,4
<i>Риформат C₅₊</i>	86,2	82,4	81,8	78,0
Σ парафины, в т.ч.	38,7	34,3	34,3	29,5
пентаны	7,9	9,2	9,9	9,4
гексаны	6,8	12,5	12,2	10,7
гептаны	12,8	10,0	9,2	7,5
октаны	8,2	4,0	2,8	1,8
нонаны +	3,0	0,6	0,2	0,1
Σ нафтены	4,4	1,7	1,2	0,7
Σ ароматика, в т.ч.	43,1	46,4	46,3	47,7
бензол	1,0	1,8	2,0	2,1
<i>Углеводородные газы C₁–C₄</i>	12,3	15,8	16,3	20,0
метан	0,2	0,4	0,4	0,6
этан	0,6	0,9	1,0	1,4
пропан	3,5	4,9	5,0	6,6
бутаны	8,0	9,6	9,9	11,4
<i>Водород</i>	1,5	1,8	1,9	2,0
Итого, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0
Ароматика в C ₅₊ , мас. %	50,0	56,3	56,6	61,2
Ароматика в C ₄₊ , мас. %	47,3	52,1	52,2	55,2
ИОЧ риформата (расчет)	85,8	91,2	93,0	96,0

* из расчета, что 2 мас. % (на сырье) бутанов удаляются с ВСГ, а 1 мас. % (на сырье) – с газами стабилизации

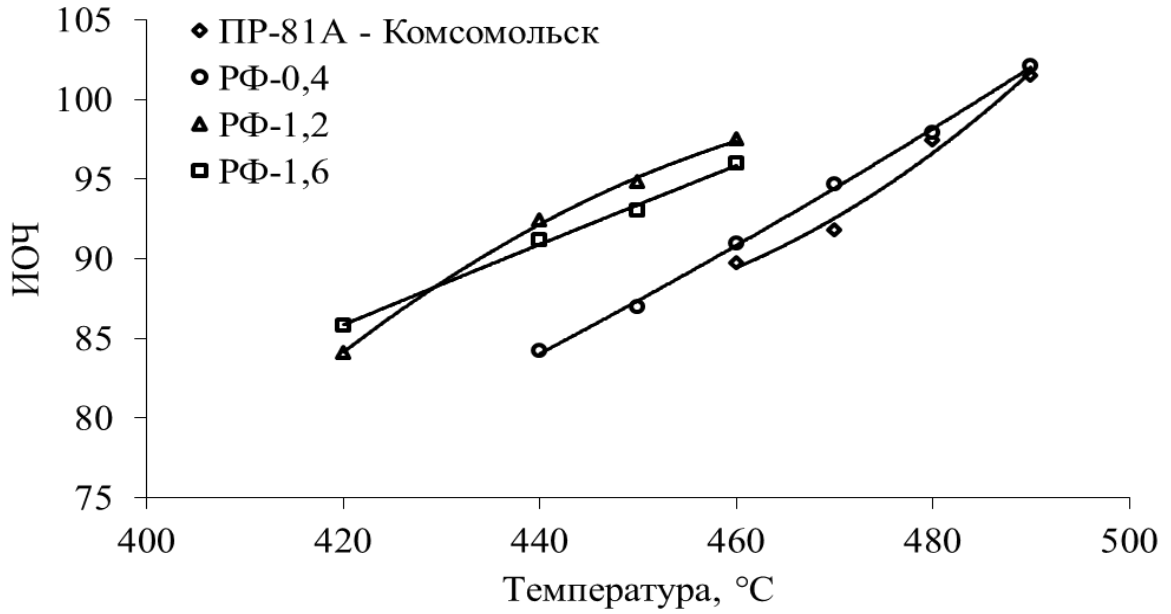


Рисунок 4.6 – Зависимость октанового числа риформата от температуры процесса (критерий активности)

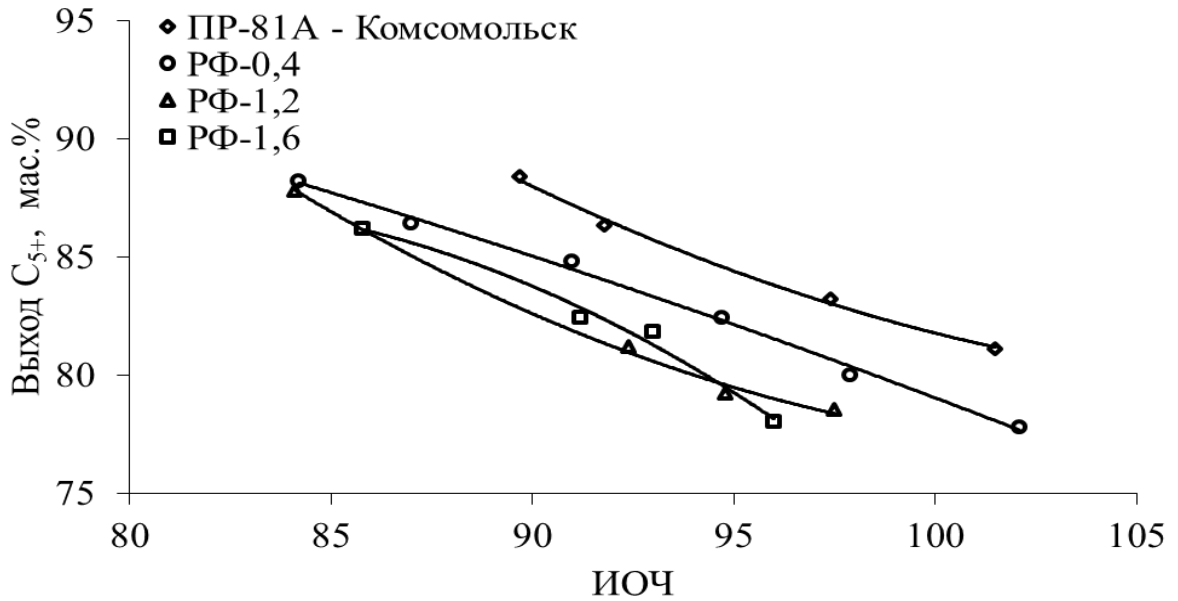


Рисунок 4.7 – Зависимость выхода риформата C_{5+} от его октанового числа (критерий селективности)

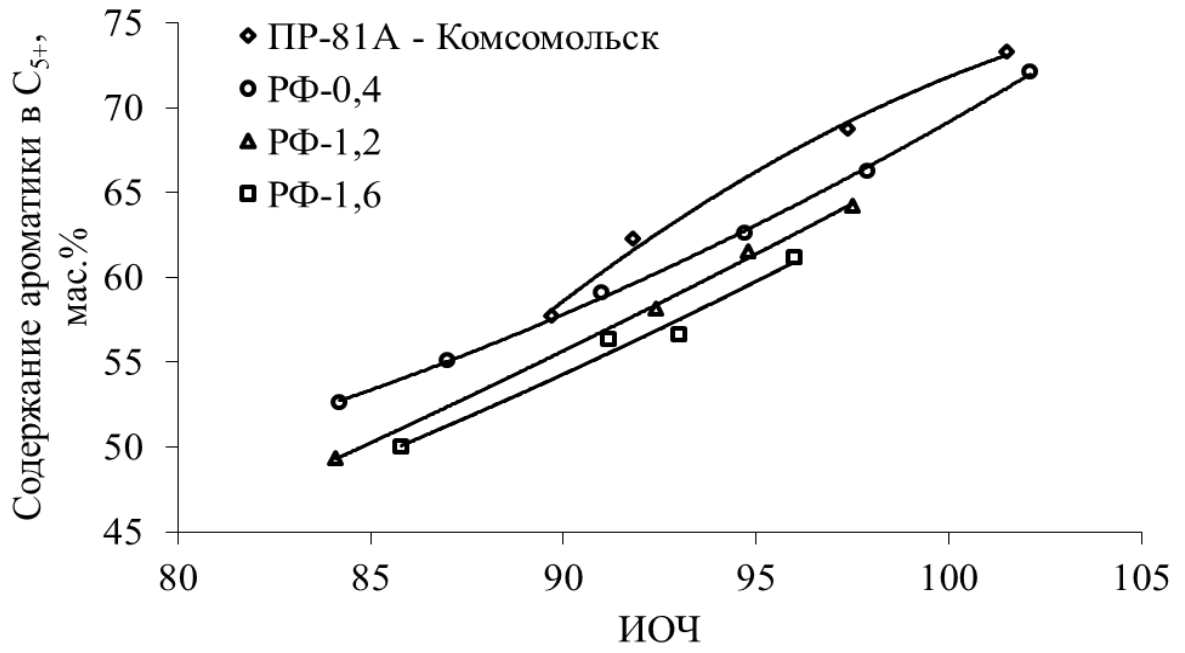


Рисунок 4.8 – Зависимость содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} от его октанового числа

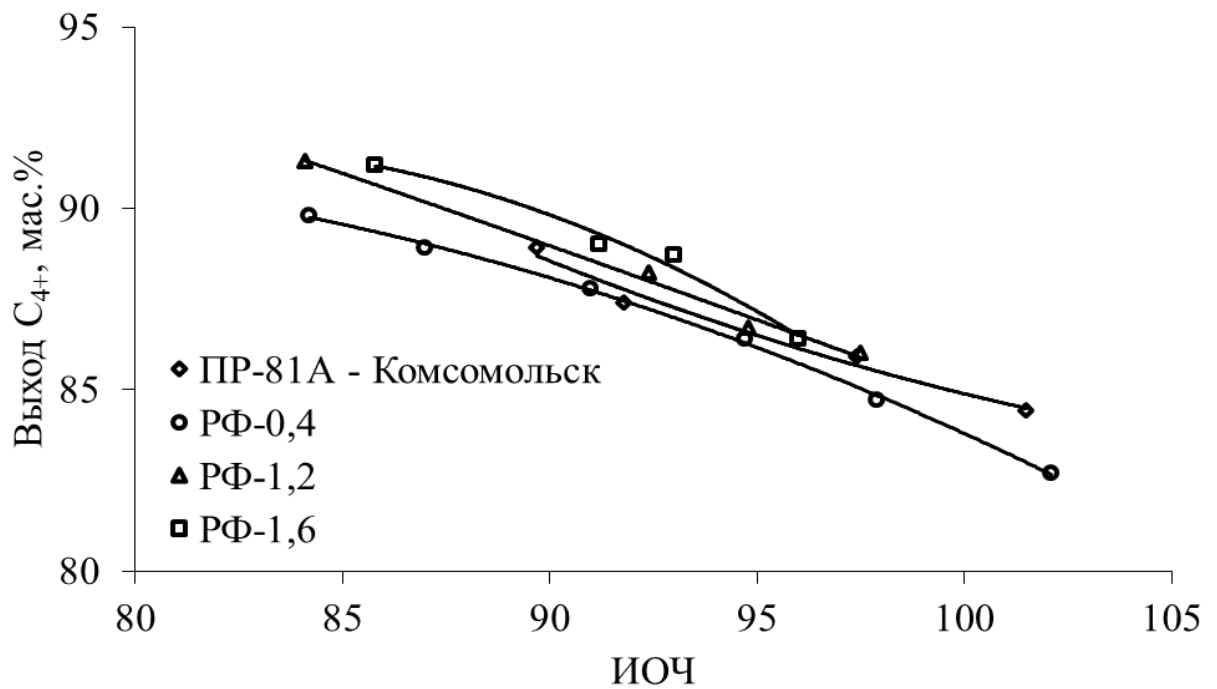


Рисунок 4.9 – Зависимость выхода риформата C_{4+} от его октанового числа

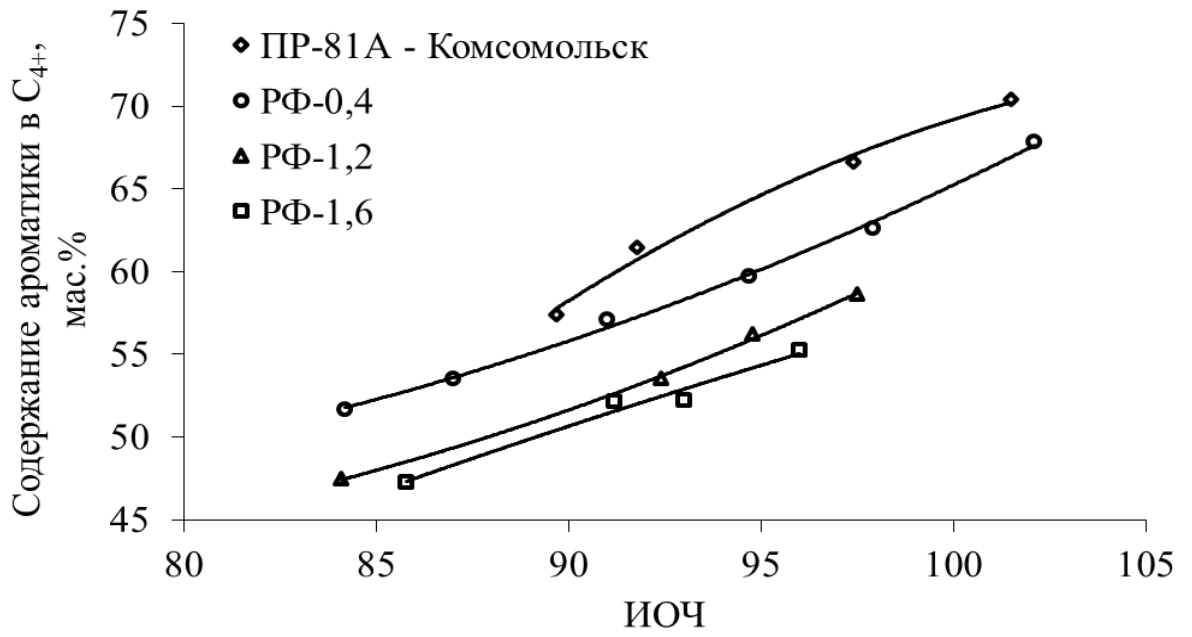


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания ароматических углеводородов в стабильном риформате C_{4+} от его октанового числа

Таблица 4.14 – Сравнительные показатели процесса риформинга фр. 105-183°C в режиме производства риформата с ИОЧ = 95-98

Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 1,5 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ = 1400 нл/л сырья.

Показатели	ПР-81А (Комсомольск) Т = 480 °С	РФ-0,4 Т = 480 °С	РФ-1,2 Т = 460 °С	РФ-1,6 Т = 460 °С
Выход на г/г, мас.%				
Парафины, в т.ч.	39,4	43,9	46,9	49,6
ΣC ₁ +C ₂	4,0	3,2	2,4	2,0
ΣC ₃ +C ₄	10,3	14,4	17,3	18,1
ΣC ₅	6,1	7,7	9,0	9,4
ΣC ₆	6,0	7,8	9,5	10,7
ΣC ₇₊	13,0	10,8	8,7	9,4
Нафтены	0,8	0,7	0,7	0,7
Ароматические углеводороды, в т.ч	57,2	53,0	50,4	47,7
бензол	1,5	2,0	2,0	2,1
Водород	2,6	2,4	2,0	2,0
Выход C ₅₊ , мас.%	83,3	80,0	78,5	78,0
Выход C ₄₊ *, мас.%	85,9	84,7	86,0	86,4
Содержание ароматических углеводородов в C ₅₊ , мас.%	68,7	66,2	64,2	61,1
Содержание ароматических углеводородов в C ₄₊ , мас.%*	66,6	62,6	58,6	55,2
S _A	0,43	0,30	0,23	0,20
ИОЧ C ₅₊ (ИОЧ C ₄₊)	97,4 (97,3)	97,9 (97,8)	97,5 (97,4)	96,0 (96,1)

* из расчета, что 2 мас.% (на сырье) бутанов удаляются с ВСГ, а 1 мас.% (на сырье) – с газами стабилизации

В таблицах 4.10-4.13 приведены материальные балансы, групповые углеводородные составы риформатов, целевые показатели – содержание ароматических углеводородов и октановое число риформатов, полученные при риформинге бензиновой фракции на фторированных катализаторах. Показатели сравниваются с промышленным катализатором ПР-81, который успешно эксплуатируется на 10 установках риформинга Российской Федерации.

Критерий активности катализаторов на рисунке 4.6 представлен в виде зависимости октанового числа риформата от температуры процесса. Видно, что катализаторы серии РФ при переработке бензиновой фракции демонстрируют повышенную активность в сравнении с традиционным катализатором ПР-81А без кислотного промотора фтора – температура достижения риформата с ИОЧ в пределах 95-98 пунктов для катализаторов серии РФ ниже. С увеличением количества промотора температура достижения данного диапазона снижается от 2-5 °С (для катализатора РФ-0,4) до 17-26 °С (для катализаторов РФ-1,2-1,6).

Селективность катализаторов при введении фтора несколько снижается. На это указываются графические зависимости на рисунке 4.7 и данные в таблицах 4.10-4.13. Тем не менее, внимание следует обратить на такой важный показатель как содержание ароматических углеводородов, который является одним из ключевых факторов для товарных бензинов. На рисунке 4.8 показаны зависимости содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} от его октанового числа. Видно, что традиционный промышленный катализатор ПР-81А в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98 вырабатывает риформат с содержанием ароматических углеводородов в диапазоне 66-69 мас.%. При риформинге бензиновой фракции с использованием фторированных образцов по данным табл. 4.10-4.13 и на рис. 4.7 содержание ароматики уменьшается от 3 до 7 мас.%.

Таким образом, катализаторы, модифицированные фтором, обеспечивают снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} на 3-7 мас.%. в сравнении с традиционным катализатором в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98, что безусловно представляет практический интерес несмотря на некоторое снижение выхода риформата.

В этой связи интересно рассмотреть вариант максимального вовлечения бутанов в риформат с целью повышения его выхода. Бутаны являются компонентом товарного бензина, их октановое число достигает 97 ИМ при обычном соотношении в продуктах риформинга бутана и изобутана 1:1. Основная проблема их применения для производства товарного бензина – высокое парциальное давление (350-500 кПа), поэтому их содержание ограничивают до 3-4 мас.% в летний период и до 7 мас.% в зимний период. Учитывая, что доля риформата в товарном бензине на НПЗ России в среднем составляет 50 %, содержание бутанов в риформате допускается поддерживать на уровне 7-10 мас.%.

На дополнительных рисунках 4.9-4.10 и в таблицах 4.10-4.13 показан выход риформата C_{4+} (рис. 4.9) и зависимость содержания ароматических углеводородов в нем (рис. 4.10) от его октанового числа. Для расчета выхода риформата C_{4+} принимаем, что примерно 2 мас.% бутанов удаляются с ВСГ и 1 мас.% – с газами стабилизации. Например, из таблицы 4.10 следует, что при температуре 460°C образуется 3,5 мас.% бутанов, из них 3 % удаляются с ВСГ и газами стабилизации, а 0,5 мас.% попадает в риформат, откуда выход риформата C_{4+} составляет $88,4 + 0,5 = 88,9$ мас.%. Аналогично, при температуре 490 °C образуется 6,3 мас.% бутанов, из них 3 % удаляются с ВСГ и газами стабилизации, а 3,3 мас.% попадает в риформат, откуда выход риформата C_{4+} составляет $81,1 + 3,3 = 84,4$ мас.%.

Из рисунка 4.9 и таблиц 4.10-4.13 следует, что в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98 выход риформата C_{4+} на традиционном катализаторе ПР-81А составил 85,7-86,6 мас.%, на катализаторе РФ-0,4 – 84,6-86,0 мас.% (на 0,6-1,1 % ниже), на катализаторах РФ-1,2 и РФ-1,6 – в пределах 86-86,5 мас.% (в среднем на 0,2 % выше). Таким образом, при расчете выхода риформата C_{4+} катализаторы, модифицированные фтором, обеспечивают его выход, близкий к выходу на традиционном катализаторе.

Из рисунка 4.9 и таблиц 4.10-4.14, что катализатор ПР-81А в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98 обеспечивает содержание ароматических углеводородов в риформате C_{4+} в пределах 64,5-67 мас.% против 60-63 мас.% для катализатора РФ-0,4 (на 4,0-4,5 % выше), и РФ-1,2 (на 8,0-8,5 % выше). Наибольшее снижение содержания ароматических углеводородов наблюдается для катализатора РФ-1,6, который обеспечивает данный показатель на уровне 54 мас.% в режиме жесткости с ИОЧ 95 (на 10 % ниже, чем традиционный). Таким образом, катализаторы, модифицированные фтором, обеспечивают снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C_{4+} на 4-10 мас.% в сравнении с традиционным катализатором в режиме жесткости процесса с ИОЧ 95-98.

В таблице 4.14 представлены сравнительные показатели процесса на сырье и в условиях эксплуатации установки ЛЧ-35-11/1000 АО «Газпромнефть-МНПЗ» в режиме производства риформата с ИОЧ 95-98 на катализаторах серии РФ и промышленном катализаторе ПР-81А. В дополнение к вышеизложенным результатам можно отметить, что катализаторы с фтором обеспечивают более высокий выход бензола в сравнении с традиционным катализатором (2,0 против 1,5 мас.%), что можно объяснить увеличением деалкилирующей способности катализаторов вследствие их повышенной кислотности. Кроме того, следует отметить значительное снижение селективности ароматизации парафинов для катализаторов серии РФ в сравнении с традиционным (0,2-0,3 против 0,43, соответственно). Данные показатели определяют соотношение реакций ароматизации и гидрокрекинга, выход целевых продуктов – риформата и водорода, а также содержание ароматических углеводородов. Чем ниже

селективность ароматизации парафинов, тем меньше образуется ароматических углеводородов и больше – легких парафинов C₄-C₆, при этом снижается выход водорода. Это связано с тем, что реакция ароматизации парафинов протекает с выделением 4 молей водорода на 1 моль сырья, и наоборот, реакция гидрокрекинга – с поглощением 1 моля водорода на 1 моль сырья. Таким образом, снижение выхода водорода на 10-20 % отн. и увеличение выхода бензола на 25-30 % отн. является побочным эффектом введения кислотного промотора с целью снижения содержания ароматических углеводородов.

4.3 Промышленные испытания фторированного катализатора риформинга РФ-1

В период с 05.06.20 по 15.06.20 на установке риформинга Л-35-11/300М Московского НПЗ был опытный пробег с загрузкой в реактор Р-4 18,8 тонн катализатора РФ-1. Показатели представлены в таблице 4.15.

Таблица – 4.15 Фактические и ожидаемые показатели работы установки Л-35-11/300М при загрузке катализатора RG-682A и комбинированной загрузке RG-682A (P-2,3) и РФ-1 (P-4) в режиме «жесткости» с ИОЧ 96±0,5 п.

Показатель	RG-682A май 2018	RG-682A (P-2,3) и РФ-1 (P-4) ожидаемые показатели	RG-682A (P-2,3) и РФ-1 (P-4) фактические показатели
Загрузка по гидрогенизату, нм ³ /ч	50-55	50-55	50-55
ИОЧ риформата, п.	96±0,5	96±0,5	96±0,5
Температура входа в реактора P-2/P-3/P-4	500-503/500- 503/500-503	--	498-503/493- 500/478-482
Фракционный состав сырья, н.к./50%/к.к.	100-105/123- 127/178-187	--	96-106/129- 130/175-181
N+2A, мас. %	55-57	--	54-56
выход стабильного риформата, мас. %	84-85	83-85	83-84
выход ВСГ, мас. %, в т.ч. водород*	7-9 2,0-2,1	7-9 2,0-2,2	9-10 2,1-2,2
Содержание аренов в стабильном риформате, мас. %	62-64	59-61	57-61

По результатам промышленного пробега сделаны следующие выводы:

1. При комбинированной загрузке катализаторов RG-682A (P-2,3) и РФ-1 (P-4) наблюдается снижение выхода аренов на 3-5 мас. % по сравнению с эксплуатацией на

катализаторе RG-682A при том же значении октанового числа $96 \pm 0,5$ п. При этом выход стабильного катализата и водорода практически не изменяется и составляет 83-84 мас.%, и 2,1-2,2 мас.% соответственно.

2. Детальный углеводородный анализ показал, что снижение содержания ароматических углеводородов происходит за счет смещения направления превращения парафинов C_8-C_{11} с ИОЧ -15 – (-35) п. ИМ в сторону селективного крекинга с изомеризацией с получением парафинов n- и изо- строения (ИОЧ до 105,8 п.), а не ароматизации.

3. Из результатов опытного пробега следует, что для катализатора РФ-1 температура достижения ИОЧ 96 п., до 20°C ниже, чем при работе на RG-682A.

4. Отличительной особенностью катализатора также является отсутствие необходимости подачи хлорорганических соединений при ведении технологического режима.

5. Обобщая полученные данные, можно сказать, что основная цель – снижение содержания ароматических углеводородов в стабильном катализате достигнута.

Заключение к Главе 4

Промотирование платино-рениевых катализаторов риформинга фтором в количестве от 0,4 до 2 мас.% обеспечивает увеличение кислотности катализатора за счет средних и сильных кислотных центров. Изменения кислотных свойств катализаторов в модельной реакции риформинга гептана проявляется в увеличении активности катализаторов, выраженной через зависимость конверсии гептана и октанового числа катализата C_{5+} от температуры. Усиливаются реакции расщепления гептана с образованием C_3 - C_4 углеводородов. Выход риформата C_{5+} при фиксированном значении октанового числа катализата уменьшается.

Каталитические исследования в риформинге бензиновой фракции показали, что катализаторы серии РФ обеспечивают достижение жесткости процесса, характеризуемое октановым числом ИОЧ 95-98, при значительно меньших на 5-20 °С температурах, чем промышленный катализатор ПР-81А. Выход риформата C_{5+} в этих условиях на 2,5-6,0 мас.% ниже, чем на традиционном катализаторе, при этом содержание ароматических углеводородов заметно ниже и составляет 59-66 мас.% против 66-69 мас.%. Такой эффект будет вносить заметный вклад в приготовление товарного бензина с улучшенными экологическими характеристиками, т.к. используемый для их приготовления основной базовый компонент – риформат, будет содержать на 3-7 % меньшее количество ароматических углеводородов.

На стадиях приготовления товарных бензинов в их состав добавляют до 7 мас.% сжиженных газов состава C_4 для увеличения испаряемости, особенно в зимний период, и выравнивания октановых характеристик по фракционному составу бензина. Выход риформата в расчете на C_{4+} в этих условиях на катализаторах РФ в риформинге бензиновой фракции по данным пилотных исследований близок к выходу на традиционном катализаторе ПР-81А. Следует особо отметить, что при этом содержание ароматических углеводородов составляет 54-63 мас.% против 64,5-67,0 мас.% для традиционного катализатора, и соответственно на 4-10 % ниже.

Таким образом, применение новых катализаторов серии РФ, промотированных фтором, в условиях эксплуатации заводских установок риформинга обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} на 3-7 мас.%, а в риформате C_{4+} на 4-10 мас.% в сравнении с традиционным катализатором. Возможность снижения содержания аренов в риформате, при фиксированном значении его октановых характеристик, при использовании фторированных платинорениевых катализаторов даст преимущество для производства современных экологичных бензинов, особо ощутимое на НПЗ с недостаточным ассортиментом высокооктановых экологичных компонентов, таких как алкилат и изомеризат.

Оптимальное соотношение кислотной и металлической функций в катализаторах риформинга дает возможность их использования при загрузке на установки риформинга, на которых в качестве сырья используют бензиновые фракции, богатые нафтеновыми углеводородами. Возможна их комбинированная загрузка с обычными катализаторами риформинга для выработки высокооктанового риформата с пониженным содержанием ароматических углеводородов.

Исследования физико-химических и каталитических характеристик катализаторов риформинга для выработки риформатов с пониженной ароматикой использованы при выполнении работ на договорной основе с АО «Газпромнефть–Московский НПЗ». Получен патент РФ на катализатор риформинга и способ его приготовления [396]. В 2019 г. выпущена промышленная партия катализатора с маркой РФ-1 в количестве 18,5 т. Проведена промышленная апробация катализатора на установке каталитического риформинга ЛГ-35-11/300 Московского НПЗ, получен положительный результат при выработки риформата с ИОЧ=95 и выходом 83-84 мас.% с содержанием ароматических углеводородов 57-61 мас.%.

Глава 5 Интегрированные процессы гидрооблагораживания бензиновых фракций в направлении риформинга и гидроизомеризации для получения компонентов экологичных автобензинов

5.1 Риформинг бензиновых фракций для производства высокооктанового экологичного компонента бензинов

В основе производства товарных бензинов положена технология смешения (компаундирования) базовых компонентов и высокооктановых компонентов для достижения качества при приготовлении современных автомобильных бензинов, требования к которым определены техническим регламентом к моторным топливам. В Российской Федерации одним из главных базовых процессов современной нефтепереработки является каталитический риформинг бензиновых фракций нефти, предназначенный для производства высокооктанового компонента автобензина (содержание риформата в товарном бензине достигает 50%), индивидуальных ароматических углеводородов, а также водорода. Он не влияет на глубину переработки нефти, но при этом определяет качество автобензинов. Процесс каталитического риформинга используется в мировой нефтепереработке более 50 лет, его мощности в структуре мирового нефтеперерабатывающего комплекса составляют 11,8 % от первичной перегонки нефти, а в России – 11,3 %, т.е. практически вся прямогонная бензиновая фракция 85-180°C подвергается риформингу.

Эволюция процесса состояла в увеличении глубины превращения сырья, селективности ароматизации углеводородов и стабильности работы катализаторов. За весь период использования процесса выход ароматических углеводородов и водорода (целевые продукты) увеличился более чем в 1,5 раза, а межрегенерационный цикл работы катализатора в 4 раза. Эти результаты достигнуты, прежде всего, за счет разработки новых катализаторов, повлекших за собой совершенствование технологии процесса. Сменилось, по меньшей мере, три поколения катализаторов, неизменным компонентом которых всегда оставалась платина. Прогресс в технологии процесса выразился в снижении рабочего давления более чем в 10 раз (с 4,0 до 0,35 МПа) и разработке нового типа реакторных устройств непрерывного риформинга с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора.

Усилия многих исследователей направлены на усовершенствование технологии процесса риформинга, позволяющей увеличить октановое число риформата до 100-102 ИМ и при этом добиться приемлемого содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, при высоком выходе целевых продуктов.

В работах Ахметов А.Ф. и соавт. решаются задачи повышения качества риформата, прежде всего, в направлении снижения ароматических углеводородов, в том числе бензола [397]. Предложен способ получения высокооктанового бензина путем контактирования риформата с алюмоплатиновым катализатором при $T = 420-470$ °С и давлении 1,0-4,5 МПа. В результате утверждается, что содержание ароматических углеводородов в продукте снижается с 66 до 45-50 мас.% (в том числе бензол полностью гидрируется), а выход риформата и его октановое число не изменяются (82-83 мас.% и 95-96 (ИМ), соответственно). Данный результат вызывает большие сомнения, т.к. известно, что октановое число ароматических углеводородов C_{7+} значительно (25-30 пунктов) превышает октановое число нафтенных углеводородов. Таким образом, в данном случае следует ожидать значительного снижения октанового числа (на 4-6 пунктов). В более позднем патенте РФ [398] описан такой же способ получения бензина, только с использованием другого катализатора – WO_3+NiO_2/Al_2O_3 , который обеспечивает более мягкие условия гидрирования ароматических углеводородов при $T = 180-280$ °С и давлении 2,8-4,0 МПа, при этом также зафиксировано снижение содержания ароматических углеводородов с 60 до 40-45 мас.% и полное гидрирование бензола, а октановое число и выход продуктов даже незначительно возрастают. В то же время опять возникают вопросы по октановому числу.

В дальнейшем авторы усовершенствовали вышеописанный способ за счет предварительного разделения риформата на две фракции: нк-110 (120) °С и 110 (120) °С – кк, соответственно [399, 400]. Легкую часть риформата в первом случае подвергают гидрооблагораживанию, а во втором дополнительно – изомеризации на известном промышленном катализаторе СИ-2. Технический результат в обоих случаях – снижение содержания ароматических углеводородов с 60 до 35-40 мас.% при полном гидрировании бензола и сохранении выхода продукта и его октанового числа, а во втором случае – дополнительно увеличение октанового числа с 93,5 до 96,5 (ИМ). Следует подчеркнуть, что, как и в предыдущих патентах, нет обоснования сохранения октанового числа при значительном снижении содержания ароматических углеводородов (на 20-25 мас.%).

Наконец, в патентах РФ [401, 402] предлагается еще более сложная схема – разделение риформата на три фракции: нк-90 °С (бензолсодержащая), 90-150 °С и 150 °С – кк. В первом случае [401] головную и остаточную фракции смешивают и подвергают превращению на катализаторе при $T = 450-535$ °С и давлении 1,5-3,5 МПа, при этом утверждается, что протекает реакция переалкилирования бензола и ароматических углеводородов C_{9+} с образованием толуола и ароматических углеводородов C_8 , которые имеют октановые числа смешения 120-135 против 90-92 (ИМ) для бензола. В результате удаляется бензол, увеличивается октановое число (на 2-6 пунктов), а выход продукта снижается на 2-5 мас.%. В данном случае возникает вопрос обоснования октановых чисел ароматических углеводородов, которые принимаются для

расчета. Согласно известным литературным данным октановое число бензола составляет 100-110 (ИМ), толуола – 116 (ИМ), ароматических углеводородов C_{8+} – в пределах 110-120 (ИМ), октановое число смеси ароматических углеводородов в риформате лежит в пределах 115-118 (ИМ), и нет никаких оснований использовать для расчета значение 120-135 (ИМ). Во втором случае [402] предлагается проводить разделение бензиновой части реакционной смеси на три фракции перед подачей в последний реактор и направлять в него среднюю фракцию 90-150 °С. Технический результат – увеличение выхода целевого продукта на 2-5 мас.% и снижение коксообразования в последнем реакторе.

В качестве недостатка предлагаемого способа можно отметить значительное усложнение технологической схемы, что приведет к дополнительным капитальным и эксплуатационным затратам. Кроме того, увеличение выхода по утверждению авторов достигается за счет того, что в последний реактор не попадает легкая фракция нк-90 °С, которая содержит до 30 мас.% алканов C_5-C_6 , и они на 65-75 % могут крекироваться до легких газов C_1-C_4 . В то же время, из опыта промышленной эксплуатации известно, что в стандартных условиях процесса риформинга алканы C_5-C_6 крекируются незначительно (до 10%) и в основном изомеризуются.

Фирма «ОЛКАТ» предлагает новые способы получения риформата, а также товарного бензина на основе переработки широкой бензиновой фракции нк-180°С. Новый способ производства риформата реализован на комбинированной установке ЛКС-35-64 (секция 100) Сургутского ЗСК ОАО «Газпром» [403]. Исключительный состав сырья блока риформинга (суммарное содержание нафтеновых и ароматических углеводородов составляет до 75мас. %) позволил применить платиноалюмоцеолитный катализатор, который был загружен в систему из пяти последовательно расположенных реакторов равного объема. Основные условия процесса: давление 2,0-3,0 МПа, температура 450-520 °С, ОСПС 4-5 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 1500 нм³/м³ сырья. В период с 2002 г. по 2012 г. были загружены различные версии катализаторов СГ-3П [404], СГ-3П-М [405], что позволило увеличить октановое число риформата до 93-94 (ИМ) и его выход – до 92 мас.%. Наконец, в 2012 г. была загружена последняя версия катализаторов данного типа – серия ГПС с пониженным содержанием платины (0,40-0,45 мас.%) и эрионита (0,5-3,7 мас.%) [406]. Фиксированный пробег установки в 2013 г показал, что достигается октановое число риформата на уровне 95,5-96,5 (ИМ) при входных температурах 450 °С и выходе продукта 85-86 мас.% [365].

Следует подчеркнуть, что применяемый в этих катализаторах цеолит эрионит имеет размер каналов 5,0-5,2 Å, что позволяет селективно превращать н-парафины, не затрагивая их изомеры. В результате процесс риформирования сырья на таких катализаторах заключается преимущественно в дегидрировании нафтеновых углеводородов и селективном гидрокрекинге н-парафинов. В то же время традиционное сырье процесса риформинга характеризуется

значительно меньшим содержанием циклических углеводородов (суммарное содержание нафтеновых и ароматических углеводородов – 40-45 мас.%), поэтому эффективность применения платиноэрионитного катализатора резко снижается из-за ограничения достижения требуемого октанового числа риформата и/или низкого выхода целевого продукта. Кроме того, в последнее время возникла проблема производства зарубежного эрионита высокого качества, а в России данный тип цеолита в промышленных масштабах не производится.

Еще одно направление разработок фирмы «ОЛКАТ» – получение товарного бензина на основе переработки прямогонной широкой бензиновой фракции нк-180 °С. В патенте РФ [407] описан способ производства товарного бензина, включающий предварительную гидроочистку прямогонного бензина нк - 180°С, фракционирование гидрогенизата на фракции нк - 70°С, 70-85 °С и 85-180 °С. Легкую фракцию направляют на изомеризацию, тяжелую – на риформинг. Далее из риформата выделяют бензолсодержащую фракцию нк-85 °С, смешивают с прямогонной фракцией 70-85 °С и подвергают гидроизомеризации при $T = 260-290$ °С в присутствии платино-алюмоморденитного катализатора. Полученные продукты – изомеризат, риформат и гидроизомеризат смешивают в балансовом соотношении для производства товарного бензина. Из представленных результатов следует, что октановое число изомеризата составляет 83,4 (ИМ), тяжелой части риформата – 100,8 (ИМ) и гидроизомеризата – 82,3 (ИМ), при этом их балансовое соотношение – 26/50/24 об.%. По расчетам авторов, целевой продукт имеет октановое число 95,5-96,5 при содержании ароматических углеводородов в нем 34,2-34,5 об.%, в том числе бензола <0,1 об.%, то есть соответствует экологическим требованиям Евро-5.

В то же время, по нашим расчетам октановое число составляет 92,5 (ИМ), то есть на 3-4 пункта ниже. Эти расчеты подтверждены в работе [408], где при смешении этих компонентов (легкая и тяжелая часть риформата с ИОЧ = 81 и 100, изомеризат с ИОЧ = 87 и гидроизомеризат с ИОЧ = 77) в соотношении 62,6/20,2/13,0 мас.%, а также с добавлением 4 % МТБЭ получают октановое число бензина 93,6 (ИМ), а без МТБЭ – 92,6 (ИМ).

В серии патентов фирмы «Олкат» [409, 410] описываются способы риформирования, сочетающие риформинг и изомеризацию с разделением сырья бензиновой фракции нк-180°С, продуктов риформирования и направление компонентов на различные варианты гидроизомеризации. В результате смешения изомеризата, гидроизомеризата и риформата, по утверждению авторов, получают товарный бензин с ИОЧ = 97,8-98,0 при содержании ароматических углеводородов на уровне 34,5-34,8 об.%, в том числе бензола – не более 0,3 об.%. К сожалению, в описании патента не приводятся данные по балансовому соотношению компонентов и их октановым числам.

Специалисты ООО «КИНЕФ» и ООО Леннефтехим предложили процесс изоселектоформинг [411], сочетающий риформинг и селективный гидрокрекинг. Увеличивает

октановое число риформатов на 10-15 пунктов. Катализатор селектоформинга (цеолитсодержащий катализатор с активными металлами платиновой группы, никеля или с оксидами или сульфидами молибдена и вольфрама) грузится вниз последнего реактора риформинга и удаляет из риформата непревращенные парафины нормального строения. Проведена апробация на установках риформинга, однако, промышленного применения процесс не получил.

В работе [412] предлагается новый подход к переработке бензиновых фракций на действующих установках риформинга в ОАО «Газпромнефть – Московский НПЗ» с целью снижения суммарного содержания ароматических углеводородов и бензола в риформатах без потерь их октанового потенциала. Новый процесс получил название гидроизоформинг и предполагает использование двух типов катализаторов. В первом реакторе, загруженном новым катализатором, протекают реакции изомеризации парафинов $n-C_{7,9}$ и гидрирование ароматических углеводородов до нафтенов, а во втором и третьем реакторах на традиционном катализаторе – реакции дегидрирования нафтенов до ароматических углеводородов. Авторы утверждают, что расчетное октановое число катализата после первого реактора составляет 71-72, а после последнего 95-96 (ИМ), при этом по сравнению с классическим риформингом содержание ароматических углеводородов снижается на 8-10 об.%, а бензола – остается без изменений на уровне 1,2-1,5 об.%.

В то же время полученные результаты вызывают ряд вопросов:

- 1) каким образом происходит увеличение числа риформата на 24 пункта после последнего и первого реактора, если дегидрирование нафтенов дает увеличение на 10-14 пунктов (30-40% нафтенов превращаются в ароматические углеводороды с увеличением ОЧ на 30-35 пунктов);
- 2) гидрирование ароматических углеводородов в первом реакторе дает значительный разогрев слоя катализатора (до 100 °С), что существенно снижает эффективность реакции изомеризации;
- 3) неэффективно используются второй и третий реактора, где загружено 85 % катализатора и протекают самые быстрые реакции дегидрирования.

Еще один недостаток предлагаемого процесса – нет варианта увеличения октанового числа риформата – оно остается прежним на уровне 95-96 (ИМ).

Интересный вариант повышения октанового числа риформата на установке риформинга со стационарным слоем катализатора предложен специалистами ГрозНИИ [413]. Отличительный признак предлагаемого изобретения – совмещение процессов риформинга и гидродепарафинизации в последнем реакторе путем последовательного использования катализаторов риформинга и гидродепарафинизации в объемном соотношении (12-16)/1 при

объемных скоростях подачи сырья 2,0-2,6 и 20-40 ч⁻¹ соответственно. В случае использования реакторов с аксиальным вводом сырья катализаторы загружаются послойно: низ – катализатор депарафинизации, верх – катализатор риформинга. Для реактора с радиальным вводом сырья катализаторы загружают в коаксиально расположенные перфорированные стаканы таким образом, что сначала сырье контактирует с катализатором риформинга, а далее – с катализатором депарафинизации. Для процесса депарафинизации предлагается металл-цеолитный катализатор ИФ-93М, на котором протекают реакции гидрокрекинга парафинов, преимущественно нормального строения. В результате получают риформат с ИОЧ = 96-98 и его выходом 81-83 мас.%. Недостатком является недостаточно высокое октановое число и низкий выход риформата. Кроме того, значительно усложняется конструкция реактора при использовании радиального ввода сырья.

Новое решение по переработке широкой бензиновой фракции нк-180 °С предлагают специалисты «НПП Нефтехим» [414]. Сущность изобретения заключается во фракционировании широкой бензиновой фракции на три части: легкая нк-70 °С – сырье процесса изомеризации C₅-C₆ алканов, «Изомалк-2» [146]; средняя 70-105 °С – гептановая подвергается также изомеризации, «Изомалк-4» [146]; тяжелая 105-180 °С – сырье процесса риформинга. Выделение средней фракции 70-105 °С позволяет оптимизировать качество сырья процессов изомеризации и риформинга, а также понизить содержание ароматических углеводородов в продукте смешения – товарном бензине до менее 3,5 об.%, в том числе бензола – менее 1 об.%, при этом его октановое число составляет 92-95 (ИМ) в зависимости от количества фракции 70-105 °С (обычно 10-20 % на фракцию нк-180 °С) и глубины изомеризации C₅-C₆ алканов (октановое число 83-91 (ИМ)). Следует подчеркнуть, что процесс изомеризации фракции 70-105 °С экономически целесообразен только в случае выделения из продуктов смеси гептана и метилгексанов и их рецикла в сырье, при этом октановое число продукта достигает 83-85 (ИМ). Серьезным недостатком данного способа является высокие требования к четкости ректификации сырья и недостаточно высокое октановое число товарного бензина.

Следует обратить внимание на патенты Института катализа СО РАН [415, 416]. Оба способа получения моторных топлив заключаются в совместной переработке бензиновых фракций и углеводородных газов C₁-C₄. Технический результат – повышение эффективности процесса за счет увеличения выхода высокооктанового компонента до 95-98 мас.% в расчете на количество подаваемой в переработку бензиновой фракции, существенное сокращение превращения исходного сырья в малоценные легкие углеводородные газы. Более поздний патент [417] описывает способ производства моторных топлив, получивший название «Экоформинг». Отличительным признаком данного процесса, в сравнении с процессом

Биформинг-1, является то, что продукт гидрирования фракции C_{5+} направляется дополнительно в реактор гидродепарафинизации, где происходит селективный гидрокрекинг *n*-алканов, при этом образуются преимущественно углеводородные газы состава C_3 - C_4 , которые рециркулируют на смешение с сырьем. Технический результат – снижение содержания ароматических углеводородов в риформате (менее 42 мас.%) при обеспечении его октанового числа на уровне 93-97 (ИМ) и выхода 92-95 мас.%. Недостатком является низкое давление процесса (0,35 МПа), которое может быть реализовано только по технологии с непрерывной регенерацией катализатора.

Способ получения бензиновых фракций для моторных топлив с пониженным содержанием ароматики [418] получил название «Пентаформинг» и заключается в реализации схемы последовательного превращения: ароматизация циклоалканов и алканов – гидроизомеризация аренов, циклоалканов и алканов и ароматизация циклоалканов. Предполагается пропускание сырья по реакторам последовательно, контроль превращения сырья осуществляется регулированием входной температуры, скоростью подачи сырья и циркуляцией водородсодержащего газа. Процесс отличается сложностью технологических режимов по реакторам блока пентаформинга, используются разные катализаторы, сложный температурный режим.

Среди зарубежных патентообладателей можно отметить известные нефтяные компании: Exxon Mobil, Shell, Chevron, а также инжиниринговую компанию UOP. Основные направления – снижение содержания бензола в риформате, способы разделения широкой бензиновой фракции с целью получения товарного бензина и/или отдельных ароматических углеводородов. Отдельно стоит выделить патент США [419], в котором заявлен способ риформинга бензиновой фракции по комбинированной технологии, включающей превращение сырья в реакторе с неподвижным слоем катализатора (стадия 1) и далее в реакторе с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией (стадия 2). Данная технология аналогична известной в России технологии «Дуалформинг», разработанной в 90-е годы прошлого века Французским Институтом нефти (реализована на Новоуфимском и Мозырском НПЗ). В настоящее время эти технологии не предлагаются.

Следует подчеркнуть, что при необходимости повышения октанового числа риформата выше 97-98 (ИМ) ведущие лицензиары процесса фирмы UOP (США) и Axens (Франция) предлагают технологии с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией.

На основе вышеизложенного обзора российских и зарубежных патентов, а также публикаций в российских журналах по теме исследования можно сделать следующие основные выводы:

1) большинство патентов описывают способы получения компонентов моторных топлив с ИОЧ = 95-97 в процессе риформинга со стационарным слоем катализатора, при этом в качестве основного технического результата приводится увеличение выхода целевого продукта;

2) значительная часть патентов посвящена способам выделения бензолсодержащей фракции риформата и удалению бензола путем его экстракции, гидрирования (гидроизомеризации) и алкилирования;

3) часть патентов посвящена гидрированию ароматических углеводородов на различных стадиях процесса риформинга с целью снижения их содержания в конечном продукте – риформате, при этом, как правило, это приводит к снижению его октанового числа;

4) перспективным направлением является выделение из широкой бензиновой фракции нк - 180 °С фракции 70-105 °С и ее гидроизомеризации (процесс «Изомалк-4» фирмы ПАО «НПП Нефтехим»), что позволяет значительно снизить содержание ароматических углеводородов в риформате и товарном бензине, но при этом не позволяет увеличить октановое число, что является недостатком;

5) ведущие мировые лицензиары процесса риформинга (UOP (США) и Axens (Франция)) для решения задачи повышения октанового числа риформата до 100 (ИМ) и выше предлагают технологию с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией. Основным недостатком реализации данной технологии – импортозависимость и высокие капитальные затраты. Кроме того, серьезной проблемой является сверхвысокое содержание ароматических углеводородов в риформате – до 80 мас. %.

Таким образом, действующие установки риформинга по технологии с неподвижным слоем катализатора (базовая технология риформинга на НПЗ России) не могут обеспечить жесткость процесса выше 96-97 (ИМ), а предлагаемые импортные технологии с движущимся слоем катализатора требуют высоких капитальных затрат, приводят к импортозависимости и резко ограничивают долю риформата в товарном бензине для обеспечения уровня класса 4 и 5 (содержание ароматических углеводородов – не более 35 об. %).

Таким образом, актуальным является совершенствование технологической схемы процесса риформинга с целью увеличения октанового числа до 100-102 (ИМ) при сохранении высоких выходов целевых продуктов и снижении содержания ароматических углеводородов в риформате. Рассмотренные в литературе подходы в основном направлены на регулирование ароматики при снижении бензола. Интересны предложения по фракционированию и отдельной переработке выделенных фракций из исходного сырья и из риформатов.

5.2 Переработка широкой бензиновой фракции в экологические компоненты современных бензинов

Перед большинством НПЗ России стоит задача в короткие сроки добиться качественного улучшения производимых бензинов. В настоящее время одним из основных сырьевых источников бензина являются продукты переработки прямогонной фракции $nk\div 180^{\circ}C$ в высокооктановые компоненты. Фракция $nk\div 70^{\circ}C$ (в основном пентаны и гексаны) перерабатывается по технологии изомеризации. Широкое промышленное применение для изомеризации C_5-C_6 углеводородов нашли катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония типа LPI-100, PI-242 (фирмы UOP), СИ-2, ПАО «НПП Нефтехим». Получаемый изомеризат имеет октановые характеристики 89-92 пункта (ИМ). В главе 2 рассмотрены новые катализаторы изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на пористую матрицу из оксида алюминия, которые могут конкурировать с традиционными массивными катализаторами. Прямогонная фракция $100\div 180^{\circ}C$ (содержит C_{7+} -углеводороды) подвергается каталитическому риформированию с применением биметаллических катализаторов различных производителей – серия R (фирмы UOP), серия RG (фирмы Axens), серия РБ (Олкат), серия ПР (ИППУ), серия REF (Нефтехим). Производится риформат с ИОЧ=96-98 пунктов с содержанием ароматических углеводородов 68-70 мас.%. В главе 4 рассмотрены алюмоплатиновые катализаторы с модифицированной кислотной функцией, которые могут быть использованы в традиционном риформинге с выработкой высокооктанового компонента с пониженным содержанием ароматических углеводородов на уровне 58-64 мас.% с такими же высокими октановыми характеристиками, что отвечает задачам производства экологичного бензина. Средняя фракция $70\div 100^{\circ}C$ (в основном C_7 -углеводороды) квалифицированной переработки не имеет. Направление данной фракции в сырье для риформинга, что практикуется на многих НПЗ, добавляет в товарный бензин ароматику, что не служит улучшению экологических характеристик бензинов. Имеются предложения от ряда организаций («НПП Нефтехим», Краснодар) по переработке ее в направлении изомеризации. В Главе 3 предложены катализаторы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония и условия для переработки C_7 -фракции углеводородов в компоненты моторного топлива.

Для удаления бензола из риформинг-бензина предложен ряд технологий [415–420], в основе которых лежат ректификация бензолобразующих компонентов – циклогексана, метилциклопентана и гексана из сырья, и самого бензола из риформата с последующей гидроизомеризацией. Извлечение из сырья компонентов, дающих в риформате бензол,

уменьшает выход целевой продукции. Гидроизомеризация бензола, выделенного из риформата, скорее всего, будет сопровождаться небольшим снижением октанового числа смесового продукта, что также нежелательно при формировании бензинового пула НПЗ.

Ниже рассмотрена переработка бензол-гептановой фракции риформата, которую можно осуществить на типичной установке полурегенеративного риформинга после ее дооборудования секцией гидроизомеризации. Приведены результаты каталитических исследований и пилотных испытаний на реальном сырье. Определены катализаторы и условия проведения процесса, составлены материальные балансы блока каталитического риформинга с секцией гидроизомеризации бензол-гептановой фракции углеводородов. Интегрирование двух процессов позволяет производить товарный бензин класса-5 без привлечения со стороны других высокооктановых компонентов.

5.3 Катализаторы для интегрированного процесса

В качестве катализатора гидроизомеризации бензол-гептановой фр. 65-100°C, выделенной из риформата, использован Pt/WZ на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония при оптимальном содержании WO₃ 25 мас.%. Катализатор обеспечивает выход ДТМЗ на уровне 22-23 мас.% при температурах 170-180°C, при этом выход стабильного изомеризата C₅₊ в этих условиях составляет 83-84 мас.% и практически полностью гидрирует бензол до циклогексана с переводом его в метилциклопентан. Данный тип катализаторов превосходит катализаторы на основе морденита [421]. Для каталитических исследований и пилотных испытаний на реальном сырье синтезирована партия катализатора по методике, описанной в главе 6.1.4.

Для риформинга по результатам разработки нового катализатора, которые представлены в главе 4, выбран образец РФ-1,2. Содежание Pt – 0,25 мас.%; Re – 0,30 мас.%; F – 1,2 мас.%. При выработке риформата с октановым числом 97,5 (ИМ) содержание ароматических углеводородов в стабильном катализате C₅₊ составляет 64,2 мас.%. Для сравнения использовали промышленный катализатор риформинга ПР-81А. Содежание Pt – 0,25 мас.%; Re – 0,30 мас.%; Cl – 1,0 мас.%.

5.4 Риформинг бензиновой фракции для наработки риформата с использованием катализаторов ПР-81А и РФ-1,2

В качестве сырья использовали гидрогенизат фр. 100-180°C Московского НПЗ. На пилотной установке ЦНХТ ИК СО РАН с применением загрузки катализаторов ПР-81А и РФ-1,2 наработаны продукты – риформинг-бензины.

Условия опытов при наработке: $P = 1,5$ МПа, ОСПС = 3 ч⁻¹, $T = 480-500$ °С, кратность циркуляции ВСГ = 2000 нл/л сырья. Сырье: гидрогенизат фр. 105-183°C АО «Газпромнефть-МПНЗ», П/Н/А = 57/32/11 (мас.%).

Групповой углеводородный состав нестабильного риформата, полученного на катализаторах ПР-81А (риформат № 1) и РФ-1,2 (риформат № 2) в режиме жесткости с ИОЧ 94-95 показан в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Групповой состав нестабильного риформата, в режиме жесткости с ИОЧ 94-95

Углеводороды	Содержание, мас.% Риформат ПР-81А	Содержание, мас.% Риформат РФ-1,2
Газы C ₁ -C ₄	3,2	2,4
пентаны	5,3	7,6
гексан	1,4	1,7
изогексаны	3,2	4,1
МЦП+ЦГ	0,2	0,5
бензол	1,64	1,65
гептан	3,3	3,3
изогептаны	9,4	9,0
нафтены C ₇	0,3	0,4
толуол	18,5	17,1
C ₈₊	53,6	52,2
итого	100,0	100,0
т.ч. ароматические у/в в C ₅₊	65,8	61,5
ИОЧ риформата	94,9	94,0

Из таблицы следует, что риформат ПР-81А имеет октановое число 94,9 ИМ, а риформат РФ-1,2 – 94,0 ИМ. Содержание ароматических углеводородов в риформате ПР-81А составило 65,8 мас.% (в т.ч. бензола и толуола – 1,64 и 18,5 мас.%, соответственно). Содержание ароматических углеводородов в риформате РФ-1,2 составило 61,5 мас.% (в т.ч. бензола и толуола – 1,65 и 17,1 мас.%, соответственно). Следует отметить, что данные по газам C₁-C₄

относятся к нестабильному риформату и различаются незначительно с учетом частичной дегазации проб при хранении.

В таблице 5.2 представлен материальный баланс процесса риформинга с использованием катализаторов ПР-81А и РФ-1,2.

Таблица 5.2 – Материальный баланс наработки риформатов

Показатели	ПР-81А	РФ-1,2
Подано, мас. %	100,0	100
Получено, мас. %:		
Риформат C ₅₊	85,0	83,6
Газы C ₁ -C ₄ , в т.ч.	12,5	14,1
C ₁	2,2	1,6
C ₂	2,6	1,9
C ₃	3,7	4,2
ΣC ₄	4,0	6,4
Водород	2,5	2,3
Итого, мас. %	100,0	100,0

Выход риформата C₅₊ на катализаторе ПР-81А составил 85,0 мас.%, выход водорода – 2,5 мас.%, а выход газов C₁-C₄ – 12,5 мас.%. Выход риформата C₅₊ на катализаторе РФ-1,2 составил 83,6 мас.%, выход водорода – 2,3 мас.%, а выход газов C₁-C₄ – 14,1 мас.%.

5.5 Выделение бензол-гептановой фракции ректификацией риформата

Ректификация риформатов проводилась с помощью автоматического аппарата атмосферно-вакуумной дистилляции «MINIDIST PLUS C» для разгонки сырой нефти в лаборатории АО «Газпромнефть-ОМПЗ». Эффективность перегонной колонны по данным производителя составляет от 14 до 18 теоретических тарелок. Разгонку проводили при атмосферном давлении по программе производителя прибора.

Ректификация проводилась с отбором трех фракций: нк-65°C, 65-100°C и 100-кк. В таблице 5.3 представлены материальные балансы по фракциям.

Таблица 5.3 – Материальный баланс ректификации риформатов

Наименование	Риформат ПР-81А	Риформат РФ-1,2
Подано, мас.%	100,0	100,0
Получено ^{*)} , мас.%		
нк-65 °С	11,0	7,6
65-100 °С	15,0	14,6
100-кк	74,0	77,8
Итого, мас.%	100,0	100,0

^{*)} потери составили 0,64 и 1,12 мас.%, соответственно, и были распределены пропорционально по фракциям

Из таблицы 5.3 следует, что выход целевой фракции 65-100°С составил 15,0 мас.% для риформата ПР-81А и 14,6 мас.% для риформата РФ-1.2.

В качестве исходных требований к составу целевой фр. 65-100°С определены следующие показатели:

- содержание бутанов и пентанов – минимально возможное;
- вовлечение в целевую фракцию гексана и метилпентанов;
- содержание бензола должно соответствовать его отбору из исходного риформата не менее 80 % для обеспечения его содержания в конечном продукте не более 0,5 мас.%;
- максимально возможное вовлечение в целевую фракцию гептанов с отбором не менее 90-95 % от исходного сырья;
- минимальное вовлечение толуола – не более 5-10 % от исходного сырья.

В таблице 5.4 приводятся основные характеристики целевой фракции 65-100°С, полученной из риформата ПР-81А. Видно, что содержание бензола составляет 7,3 мас.%, гептана – 11,0 мас.%, изогептанов – 42,8 мас.%, а толуола – 19,8 мас.%, при этом октановое число равно 64,0 ИМ. Фактический выход целевых продуктов составляет для бензола 67 %, гептана – 50 %, изогептанов – 68 %, а толуола – 16 %.

В таблице 5.5 представлены основные характеристики целевой фракции 65-100°С, полученной из риформата РФ-1.2. Из таблицы 5.5 следует, что содержание бензола составляет 8,0 мас.%, гептана – 10,8 мас.%, изогептанов – 42,8 мас.%, а толуола – 14,3 мас.%, при этом октановое число равно 62,8 ИМ. Выход целевых продуктов составляет для бензола 69 %, гептана – 48 %, изогептанов – 69 %, а толуола – 12 % что несколько ниже целевых показателей.

Таблица 5.4 – Состав фракции 65-100°С из риформата ПР-81А. Октановое число 94,9 (ИМ)

Углеводороды	Содержание, мас.%	Отбор на сырье, %	Цель отбора, %
пентаны	1,7	5	
гексан	4,5	49	
изогексаны	6,9	32	
МЦП+ЦГ	0,9	68	
бензол	7,3	67	не менее 80
гептан	11,0	50	не менее 90
изогептаны	42,8	68	не менее 90
нафтены C ₇	1,5	67	
толуол	19,8	16	не более 10
парафины C ₈₊	3,6	-	
итого	100,0	-	
ИОЧ	64,0	-	
Выход на сырье, мас.%	15,0	-	

Таблица 5.5 – Состав фракции 65-100°С, полученной из риформата РФ-1,2. Октановое число 94,0 (ИМ)

Углеводороды	Содержание, мас.%	Отбор на сырье, мас.%	Цель отбора, %
пентаны	2,5	5	
гексан	5,4	46	
изогексаны	8,7	31	
МЦП+ЦГ	1,2	35	
бензол	8,0	69	не менее 80
гептан	10,8	48	не менее 90
изогептаны	42,8	69	не менее 90
нафтены C ₇	3,0	87	
толуол	14,3	12	не более 10
парафины C ₈₊	3,3	-	
итого	100,0	-	
ИОЧ	62,8	-	
Выход на сырье, мас.%	14,6	-	

5.6 Гидроизомеризация бензол-гептановой фракции

Целевыми показателями реакции гидроизомеризации являются: полное гидрирование бензола и толуола; глубина изомеризации гептанов, выраженная как отношение ди- и триметилзамещенных изомеров к сумме гептанов, должна быть не менее 30 %; выход

гидроизомеризата C_{5+} 92-96 мас.%. Дополнительным эффектом является увеличение глубины изомеризации гексанов.

В таблицах 5.6-5.7 представлены составы продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации бензол-гептановой фракции 65-100°C (из риформата ПР-81А) на катализаторе 1%Pt/25%WO₃/ZrO₂ при вариации объемной скорости подачи сырья (ОСПС), равной 1 и 2 ч⁻¹. Из таблицы 5.6 видно, что при ОСПС=1 ч⁻¹ оптимальная температура реакции лежит в диапазоне 190-200°C, при этом активность, выраженная массовой долей ди- и триметилзамещенных изомеров гептана в сумме всех гептанов, равна 31,8-34,5 %, а селективность – выход целевого продукта C_{5+} – в этих условиях равна 93-96 мас.%. Следует подчеркнуть, что во всем интервале температур 170-230°C происходит полное гидрирование бензола и толуола, при этом образуются нафтены C_6 (МЦП/ЦГ = 1,5-2) и C_7 (АЦП/МЦГ = 0,5). Кроме того, увеличивается глубина изомеризации гексана (выход изогексанов увеличивается с 7,5 до 10,9 мас.%).

При увеличении загрузки сырьем до ОСПС = 2 ч⁻¹ (таблица 5.7) видно, что оптимальная температура реакции перемещается в более высокий температурный интервал 210-220°C (увеличение на 20°C). Активность, выраженная массовой долей ди- и триметилзамещенных изомеров гептана в сумме всех гептанов, равна 32,0-33,8 %, а селективность – выход целевого продукта C_{5+} – в этих условиях равна 92-94 мас.%. Также происходит полное гидрирование бензола и толуола и увеличение глубины изомеризации гептана.

В таблицах 5.8-5.9 представлены составы продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации бензол-гептановой фракции 65-100°C (из риформата РФ-1.2) на катализаторе 1%Pt/25%WO₃/ZrO₂ при вариации объемной скорости подачи сырья (ОСПС), равной 1 и 2 ч⁻¹.

Из таблицы 5.8 видно, что оптимальная температура реакции лежит в диапазоне 200-210°C, при этом активность, выраженная массовой долей ди- и триметилзамещенных изомеров гептана в сумме всех гептанов, равна 34,8-36,7 %, а селективность – выход целевого продукта C_{5+} – в этих условиях равна 94-96 мас.%. Также происходит полное гидрирование бензола и толуола и увеличение глубины изомеризации гептана.

При увеличении загрузки сырьем до ОСПС = 2 ч⁻¹ (таблица 5.9) видно, что оптимальная температура реакции лежит в диапазоне 210-220°C (увеличение на 10 °C), при этом активность, выраженная массовой долей ди- и триметилзамещенных изомеров гептана в сумме всех гептанов, равна 33,0-34,8 %, а селективность – выход целевого продукта C_{5+} – в этих условиях равна 94-96 мас.%. Также происходит полное гидрирование бензола и толуола и увеличение глубины изомеризации гексана.

Таким образом, проведенные испытания показали, что катализатор Pt/25%WO₃/ZrO₂ обеспечивает целевые показатели реакции гидроизомеризации при температурах 190-220°C в интервале ОСПС = 1-2 ч⁻¹.

Следует отметить, что расчетное октановое число гидроизомеризата в этих условиях составило 66-67 ИМ, что лишь на 2-4 пункта превышает октановое число исходного сырья. В этих условиях необходимо осуществлять выделение низкооктановой части продукта в виде гептана и метилгексанов и ее рецикл в исходное сырье. В этом случае расчетное октановое число гидроизомеризата возрастает до 81 ИМ, а его выход снижается в среднем от 95 до 92 мас. %.

Таблица 5.6 – Углеводородный состав продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации фракции 65-100°C (риформат № 2).

Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/СН = 3 моль/моль, катализатор: Pt/25%WO₃/ZrO₂

Температура, °С	н- C ₇	изо- C ₇	ДТМЗ	ММЗ	Изо- C ₆	МЦП	ЦГ	МЦГ	Нафт. C ₇	Нафт. C ₈	C ₈₊	Бензол	Толуол	Выход C ₅₊	C ₃₋ изо- C ₄	ДТМЗ/ сумма C ₇
170	9,33	44,03	13,84	30,20	7,50	3,02	5,03	14,46	5,67	1,81	1,88	0	0	98,78	1,22	25,93
190	7,10	44,45	16,40	28,05	8,24	4,68	3,17	12,89	6,99	1,49	1,46	0	0	95,95	4,05	31,82*
200	6,25	43,48	17,15	26,33	9,01	5,06	2,71	11,85	7,06	1,27	1,15	0	0	93,14	6,86	34,49*
210	5,70	41,82	17,09	24,73	9,54	5,15	2,41	11,04	7,00	1,09	1,02	0	0	89,89	10,11	35,95
220	5,16	38,34	16,29	22,05	10,12	5,05	2,13	9,87	6,93	1,04	1,04	0	0	84,77	15,23	37,35
230	4,64	33,84	14,48	19,35	10,85	4,92	1,91	8,47	6,52	0,95	1,04	0	0	78,55	21,45	37,63

Таблица 5.7 – Углеводородный состав продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации фракции 65-100°C (риформат № 2). Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 2 ч⁻¹, H₂/СН = 3 моль/моль, катализатор: Pt/25%WO₃/ZrO₂

Температура, °С	н-С ₇	изо- C ₇	ДТМЗ	ММЗ	Изо- C ₆	МЦП	ЦГ	МЦГ	Нафт. C ₇	Нафт. C ₈	C ₈₊	Бензол	Толуол	Выход C ₅₊	C ₃₋ изо- C ₄	ДТМЗ/ сумма C ₇
170	10,12	43,49	12,57	30,93	7,29	2,33	5,68	15,13	5,36	2,09	1,65	0	0	99,19	0,81	23,44
190	7,59	44,09	15,56	28,53	8,24	4,79	3,23	12,45	7,28	1,59	1,45	0	0	96,37	3,63	30,11*
200	6,86	43,63	16,17	27,46	8,52	5,19	2,67	11,82	7,61	1,45	1,32	0	0	94,43	5,57	32,04*
210	6,31	42,40	16,44	25,96	9,01	5,38	2,34	11,06	7,71	1,31	1,11	0	0	91,81	8,18	33,76*
220	5,76	40,02	16,05	23,97	9,67	5,45	2,11	10,08	7,62	1,22	0,90	0	0	88,03	11,97	35,06
230	5,29	36,62	15,09	21,54	10,18	5,36	1,92	9,04	7,40	1,09	0,96	0	0	83,19	16,81	36,00

* Октановое число «за проход» составляет 66-67 ИМ, а с рециклом н-С₇ и ММЗ – 81 ИМ.

Таблица 5.8 – Углеводородный состав продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации фракции 65-100°C (рифформат № 4).
Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H₂/СН = 3 моль/моль, катализатор: Pt/25%WO₃/ZrO₂

Температура, °С	н- C ₇	изо- C ₇	ДТМЗ	ММЗ	Изо- C ₆	МЦП	ЦГ	МЦГ	Нафт. C ₇	Нафт. C ₈	C ₈₊	Бензол	Толуол	Выход C ₅₊	C ₃₋ изо- C ₄	ДТМЗ/ сумма C ₇
170	9,29	45,61	14,37	31,24	9,34	3,11	5,77	10,99	4,49	1,46	1,34	0	0	99,10	0,90	26,17
190	7,41	46,70	17,41	29,29	10,11	4,91	3,89	9,73	5,33	1,16	1,19	0	0	97,65	2,35	32,18*
200	6,75	46,37	18,50	27,87	10,77	5,49	3,21	9,09	5,59	1,05	1,02	0	0	96,26	3,74	34,83*
210	6,12	45,29	18,86	26,43	11,42	5,77	2,74	8,51	5,59	0,92	0,95	0	0	93,85	6,15	36,69*
220	5,69	43,06	18,13	24,93	12,13	5,74	2,43	7,86	5,55	0,89	0,63	0	0	90,24	9,76	37,19
230	9,29	45,61	14,37	31,24	9,34	3,11	5,77	10,99	4,49	1,46	1,34	0	0	99,10	0,90	26,17

Таблица 5.9 – Углеводородный состав продуктов и основные показатели процесса гидроизомеризации фракции 65-100°C (рифформат № 4). Условия: P = 1,5 МПа, ОСПС = 2 ч⁻¹, H₂/СН = 3 моль/моль, катализатор: Pt/25%WO₃/ZrO₂

Температура, °С	н- C ₇	изо- C ₇	ДТМЗ	ММЗ	Изо- C ₆	МЦП	ЦГ	МЦГ	Нафт. C ₇	Нафт. C ₈	C ₈₊	Бензол	Толуол	Выход C ₅₊	C ₃₋ изо- C ₄	ДТМЗ/ сумма C ₇
170	9,93	44,41	12,67	31,74	9,10	2,25	6,48	11,31	3,67	1,60	2,75	0	0	99,39	0,61	23,31
190	7,66	45,82	16,42	29,39	9,91	4,96	3,64	9,28	5,45	1,19	2,59	0	0	97,66	2,34	30,71*
200	7,05	46,24	17,57	28,66	10,61	5,63	3,03	8,87	5,70	1,09	1,15	0	0	96,34	3,66	32,98*
210	6,48	45,28	18,01	27,28	11,22	5,90	2,64	8,28	5,84	1,09	0,98	0	0	94,39	5,61	34,79*
220	6,03	43,09	17,47	25,63	11,85	5,94	2,33	7,70	5,87	0,92	0,87	0	0	91,00	9,00	35,55
230	5,68	39,92	16,43	23,49	12,29	5,76	2,05	7,04	5,84	0,88	0,95	0	0	86,75	13,25	36,04

* Октановое число «за проход» составляет 66-67 ИМ, а с рециклом н-С₇ и ММЗ – 81 ИМ.

Результаты процесса гидроизомеризации фракций 65-100°C из риформатов ПР-81А и РФ-1,2 на катализаторе Pt/WZ при вариации объемной скорости подачи сырья в пределах 1-2 ч⁻¹ показали, что при температурах 190-220°C происходит полное гидрирование бензола и толуола и достигается необходимая глубина изомеризации гептанов – доля ДТМЗ в сумме гептанов составила 32-35 %, а выход целевого продукта C₅₊ – 92-96 мас.%. Октановое число продуктов гидроизомеризации целевой фракции «за проход» составило 64-67 ИМ, а с рециклом гептана и метилгексанов – 81 ИМ.

5.7 Принципиальная технологическая схема переработки широкой бензиновой фракции. Интегрированные процессы риформинга и гидроизомеризации

На рисунке 5.1 представлена принципиальная технологическая схема процессов переработки широкой бензиновой фракции в высокооктановые компоненты для приготовления современных автомобильных бензинов. Широкая бензиновая фракция нк-180°C направляется в разделительную колонну К-1, из которой в качестве верхнего продукта выводится фр. нк-70 на изомеризацию C₅-C₆ углеводородов. Боковой погон фр.70-85°C (бензольная фракция) и кубовый остаток фр.86-180°C направляются на переработку.

Прямогонная фракция 85-180°C поступает в блок каталитического риформинга, из которого стабильный риформат подается на разделение в колонну К-2. В данной колонне происходит разделение риформата на три фракции. Нижний продукт К-2 стабильный риформат и верхний продукт нк-70(75)°C направляются на смешение в товарный парк для приготовления бензинов классов-5,6. Боковой погон из К-2 - бензол-гептановая фр. 65(75)-100(105)°C направляется на переработку в секцию гидроизомеризации, интегрированную в блок каталитического риформинга.

Бензол-гептановая фракция поступает в тройник смешения с бензольной фракцией 70-85°C и циркуляционным водород-содержащим газом (ВСГ) и далее на вход реактора Р-1, где происходят реакции гидрирования/гидроизомеризации бензола и толуола, а также изомеризации парафинов C₅-C₇. Далее газо-продуктовая смесь поступает в реактор Р-2, где обеспечивается необходимая глубина изомеризации парафинов (прежде всего гептанов) и далее газо-продуктовая смесь направляется в сепаратор С-1. Выделенный ВСГ направляется в рецикл на смешение с сырьем, а нестабильный катализат направляется в колонну К-3, где происходит его стабилизация. Далее стабильный катализат направляется в колонну разделения К-4, где в качестве дистиллята выводится целевой продукт процесса, а кубовый остаток

(преимущественно гептан и метилгексаны) направляется в рецикл на смешение с сырьем в реактор P-2.

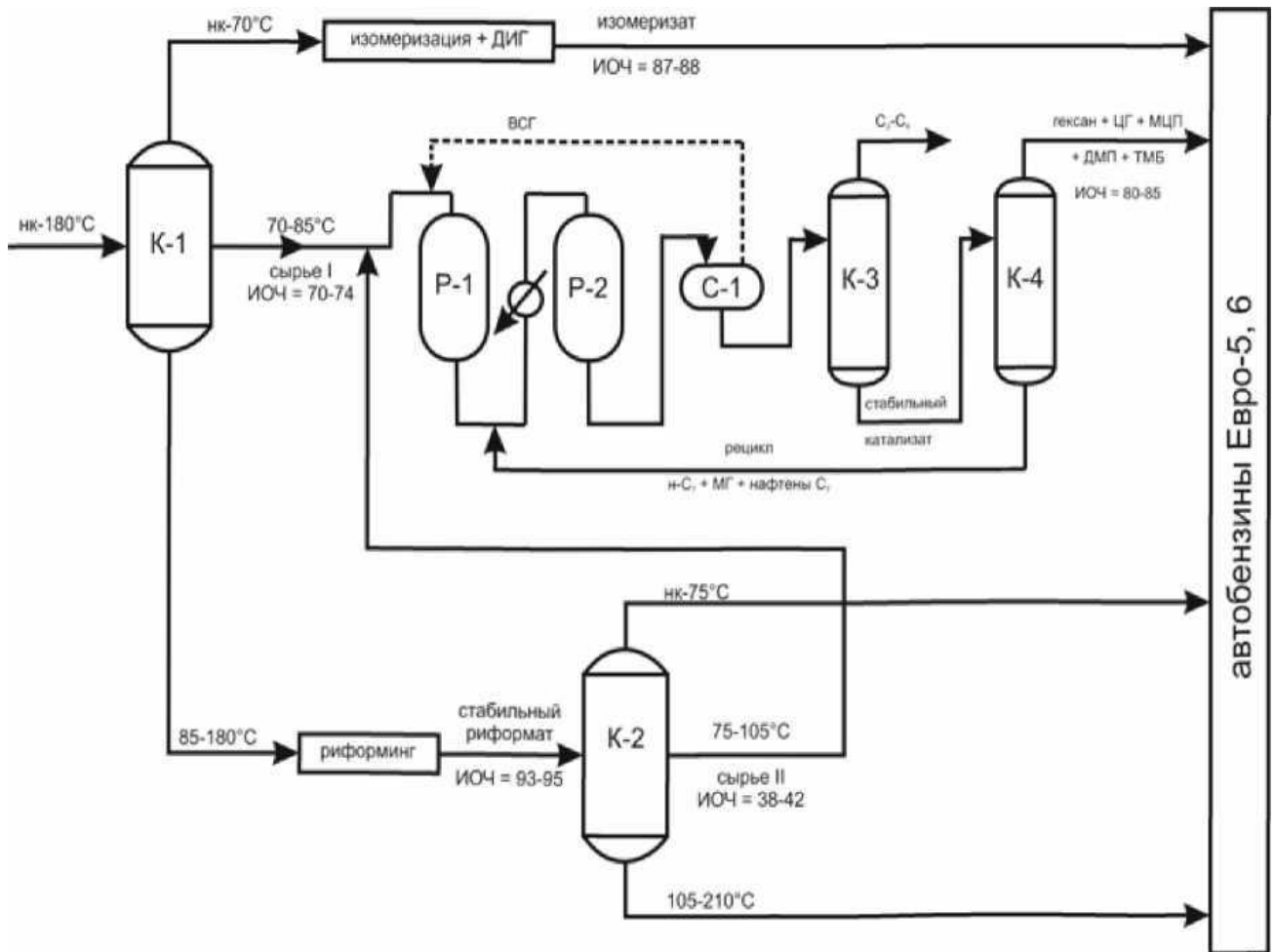


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема процессов переработки широкой бензиновой фракции

5.8 Расчет качества целевого продукта блока риформинга и секции гидроизомеризации

Исследования физико-химических и каталитических параметров новых катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония для изомеризации фракции C_7 -углеводородов, в том числе в присутствии бензола и толуола, а также модифицированных катализаторов риформинга серии РФ, выполненные в данной работе послужили заделом для разработки новой технологии получения высокооктанового компонента бензинов по заказу АО «Газпромнефть-Московский НПЗ», получен патент РФ [27]. На основании результатов процесса гидроизомеризации бензол-гептановой фракции, выделенной из риформатов ПР-81А

и РФ-1.2, и на основе расчета состава бензол-гептановой фракции в качестве дистиллята колонны К-102А (установка риформинга ЛЧ-35-11/1000 Московского НПЗ) и продуктов ее гидроизомеризации проведена оценка качества целевого продукта.

В таблице 5.10 представлены основные показатели процесса риформинга с блоком выделения и гидроизомеризации бензол-гептановой фракции риформата. Из таблицы следует, что целевой продукт, полученный при смешении продукта гидроизомеризации бензол-гептановой фракции из риформата ПР-81А и РФ-1.2 и фракций риформата н.к.-65°С и 100-к.к. имеет октановое число 97,7 и 96,8 ИМ, соответственно, что на 2,8 пункта выше чем у исходного риформата, при этом выход C_{5+} снижается на 0,9 мас.%, а содержание ароматических у/в в C_{5+} снижается с 65,8 до 61,6 и с 61,5 до 58,2 мас.%, соответственно, в т.ч. бензола – с 1,64 до 0,6 и 0,5 мас.%, соответственно. В целом данный результат не соответствовал заявленному показателю (увеличение ИОЧ до 100-102 ИМ) по причине недостижения требуемого содержания компонентов в бензол-гептановой фракции, выделенной на лабораторной установке (аппарата атмосферно-вакуумной дистилляции «MINIDIST PLUS C»), прежде всего по гептанам и толуолу.

Таблица 5.10 – Основные показатели процесса риформинга с блоком выделения и гидроизомеризации бензол-гептановой фракции риформата применительно к установке ЛЧ-35-11/1000 МНПЗ

Показатели	Исходный риформат		Фракция 65-100°С			Целевой продукт		
	ПР-81А	РФ-1,2	ПР-81А	ПР-81А расчет	РФ-1,2	ПР-81А	ПР-81А расчет	РФ-1,2
Выход на сырье C_{5+} , мас.%	85,0	83,6	15,0	25,5 (нк-100°С)	14,6	84,2	83,3	82,8
ИОЧ	94,9	94,0	64,0 (81*)	59,0 (79,8*)	62,8 (81*)	97,7	100,7	96,8
Увеличение ИОЧ	-	-	-	-	-	2,8	5,8	2,8
Содержание ароматических у/в в C_{5+} , в т.ч. бензола	65,8 1,64	61,5 1,65	27,1 7,3	9,1 6,6	22,3 8,0	61,6 0,6	64,8 0	58,2 0,5

* Октановое число продукта гидроизомеризации бензол-гептановой фракции с учетом рецикла гептана и метилгексанов.

По этой причине проведен расчет в программе «HYSYS» выделения бензол-гептановой фракции в колонне К-102А (55 тарелок) Московского НПЗ, который показывает (см.табл. 5.10), что в колонне обеспечивается требуемый отбор целевых компонентов, при этом увеличивается

выход фракции на сырье до 25,5 мас.%, снижается октановое число бензол-гептановой фракции от 63-64 до 59 ИМ, а содержание ароматических у/в с 22-27 до 9 мас.% при 100 % отборе бензола. В результате это позволяет получить конечный целевой продукт с ИОЧ 100,7 ИМ, что выше на 5,8 пункта, чем для исходного риформата, при этом выход C_{5+} снижается на 1,7 мас.%, а содержание ароматических у/в в 65,8 до 64,8 мас.%, бензол отсутствует.

Заключение к Главе 5

Процесс каталитического риформинга бензиновых фракций является базовым для производства автобензинов. Средняя доля риформата в автобензинах на НПЗ России составляет около 50 %, а на некоторых достигает 70 %. В настоящее время требования по качеству автобензинов определены техническим регламентом, в том числе для класса 5 содержание ароматических углеводородов должно быть не более 35 об.%, а бензола – не более 1 об.%. В России доля бензина АИ-80 составляет 2 %, АИ-92 – 64 %, АИ-95⁺ – 34 %, а среднее октановое число 92,8 (ИМ). По мере обновления автомобильного парка РФ и ужесточения экологических требований спрос на бензины АИ-95⁺ будет возрастать. Таким образом, существует необходимость увеличения октанового числа риформата при ограничении содержания в нем ароматических углеводородов, в том числе, бензола.

Большинство установок риформинга в России эксплуатируется по технологии с неподвижным слоем катализатора по проекту ОАО «Ленгипронефтехим». Предел жесткости процесса для данных установок составляет 97-98 ИМ, так как дальнейшее ужесточение приводит к усиленной дезактивации катализатора, снижению длительности цикла до 6-8 месяцев и выхода целевых продуктов. В то же время увеличивается содержание ароматических углеводородов в риформате, в том числе бензола. Возможной альтернативой данной технологии является технология процесса с движущимся слоем катализатора (лицензиары UOP и Axens), которая обеспечивает жесткость процесса в пределах 100-105 пунктов (ИМ). Следует подчеркнуть, что применение подобных установок связано с высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также зависимостью от поставок импортного оборудования и катализаторов. Кроме того, риформат, полученный по данной технологии имеет предельно высокое содержание ароматических углеводородов – до 80 мас.%.

Представленный в настоящей работе вариант интегрированных технологий в существующие технологии риформинга с неподвижным слоем катализатора, который позволяет на основе риформата (до 70 %) производить автобензины Евро-5 с ИОЧ равным 95 и

98. Сущность предлагаемой технологии заключается в проведении процесса риформинга на существующей установке с получением продукта с ИОЧ 94-95 и последующим выделением бензол-гептановой фракции для дальнейшей ее переработки. Гидрооблагораживание выделенной фракции осуществляется на дополнительной секции путем гидроизомеризации бензола преимущественно до метилциклопентана и глубокой изомеризации гептанов с получением ди- и триметилзамещенных изомеров. Данный процесс позволяет увеличить октановое число смесового риформата и гидроизомеризата до 100-102 при относительно низком содержании ароматических углеводородов. Дополнительным преимуществом является снижение содержания бензола в 3-5 раз и увеличение длительности рабочего цикла катализатора риформинга до двух и более лет в силу поддержания менее жесткого технологического режима работы блока риформинга.

Интегрирование новых катализаторов и процессов в технологические цепочки НПЗ позволит облегчить выпуск современных высокооктановых бензинов, удовлетворяющих жестким экологическим требованиям. Особенно это является актуальным для НПЗ с ограниченной структурой вторичных процессов. Для остальных НПЗ применение данных технологий может служить основой увеличения октанового фонда в бензиновом пуле, что, несомненно, является перспективным направлением и будет востребовано в ближайшее время.

Глава 6 Методики приготовления и исследования носителей и катализаторов

6.1 Методики приготовления и исследования носителей и катализаторов

6.1.1 Приготовление модельных катализаторов Pt(Pd)/Al₂O₃, Pt(Pd)/SiO₂

Образцы Pt/SiO₂ были приготовлены методом ионного обмена [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с гидроксильными группами оксида кремния. Прокаленный при температуре 500 °С носитель предварительно пропитывали по влагоемкости 1N раствором аммиака при pH = 10÷11, взятым из расчета 2 % NH₃ от веса носителя при температуре 30 °С. Платину наносили из водного раствора [Pt(NH₃)₄]Cl₂, с добавлением раствора аммиака для поддержания pH=10÷11. После нанесения платины образцы сушили на воздухе в сушильном шкафу при 120 °С и прокаливали в токе осушенного воздуха при 400 °С. Перед исследованиями электронного состояния платины методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы восстанавливали водородом при 500 °С 3 часа.

Образец Pd/SiO₂ был приготовлен методом пропитки по влагоемкости предварительно прокаленного при температуре 400 °С носителя раствором H₂PdCl₄. После внесения палладия образец сушили на воздухе в сушильном шкафу при 120 °С и далее в токе осушенного воздуха при 200 °С. Перед исследованиями дисперсности палладия, электронного состояния методами ИК-спектроскопии, РФЭС и перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали водородом при 500 °С 3 часа.

Для приготовления катализаторов Pt/Al₂O₃ использовали порошок псевдобемита компании Sasol Germany GmbH. На стадии пептизации в порошок вводили водный раствор щавелевой кислоты (7 мас.%). Полученную массу формовали в экструдаты, затем сушили при 120 °С в течение 2 часов. Носитель прокаливали в токе осушенного воздуха при 520 °С течение 1 часа. Затем носитель вакуумировали с целью удаления воздуха из объема пор и обрабатывали смесью уксусной (1 N) и соляной (1N) кислот, взятых в количествах 1% и 1,5% от массы катализатора. Платину наносили из водного раствора кислоты H₂PtCl₆ при комнатной температуре. Остаточный раствор сливали, промывали водой. Пропитанный образец сушили в сушильном шкафу при 120 °С и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С. Перед исследованиями электронного состояния платины методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы восстанавливали водородом при 500 °С 3 часа.

Для приготовления катализаторов Pd/Al₂O₃ использовали порошок псевдобемита компании Sasol Germany GmbH. На стадии пептизации в порошок вводили водный раствор щавелевой

кислоты (7 мас.%). Полученную массу формовали в экструдаты, затем сушили при 120°C в течение 2 часов. Носитель прокаливали в токе осушенного воздуха при 520°C. Затем носитель вакуумировали с целью удаления воздуха из объема пор. Для внесения палладия использовали раствор H_2PdCl_4 . После пропитки катализаторы сушили при 120°C в течение 2 часов, затем прокаливали в токе осушенного воздуха при 450°C в течение 1 часа.

6.1.2 Приготовление катализаторов $\text{Pt(Pd)/SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

«Кислотный компонент» – сульфатированный диоксид циркония (обозначим как SZA) готовили с использованием водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Осаждение гидрата диоксида циркония проводили при добавлении к раствору соли циркония раствора аммиака до pH 10÷11. Полученный осадок промывали, сушили при 120°C и затем обрабатывали 12%-ным раствором серной кислоты. К подсушенному материалу добавляли гидроксид алюминия для облегчения формовки и придания прочности гранулам носителя. После сульфатирования материал сушили и прокаливали в токе осушенного воздуха при 650°C.

Катализаторы Pt(Pd)/SZA с активным металлом Pt(Pd) приготовлены пропиткой предварительно вакуумированного (для удаления из пор пузырьков воздуха) кислотного компонента SZA раствором H_2PtCl_6 (или H_2PdCl_4). Затем образец сушили при 120 °C и прокаливали в токе осушенного воздуха при 450°C в течение 1 часа. Перед исследованиями электронного состояния платины (палладия) методами хемосорбции, ИК-спектроскопии, РФЭС и каталитическими испытаниями катализаторы Pt(Pd)/SZA прокаливали в токе воздуха при 450°C 3 часа и восстанавливали водородом при 250°C 3 часа.

6.1.3 Приготовление нанесенных $\text{Pt/SO}_4\text{-ZrO}_2$ катализаторов

Схема приготовления катализаторов методом терморазложения (термолиза) сульфата циркония в порах SiO_2 приведена на рис. 6.1. Нанесение проводили пропиткой фракции носителя 0,7-1,5 мм по влагоемкости раствором $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией 202 мг $\text{Zr}/\text{мл}$. Пропитанные образцы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120°C. Высушенные катализаторы прокаливали в интервале температур 600-750°C. Платину наносили из расчета 0,3 мас.% пропиткой по влагоемкости полученной системы SZ/SiO_2 раствором кислоты H_2PtCl_6 .

После пропитки образцы сушили при 120°C и прокаливали в токе осушенного воздуха при 450-500°C.

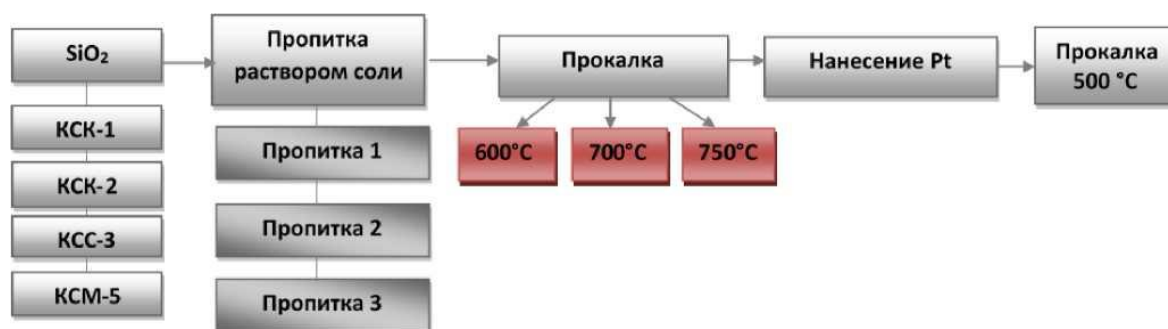


Рисунок 6.1 – Схема приготовления катализаторов термолизом сульфата циркония в порах SiO₂.
Марки SiO₂ : KCK-1, KCK-2 (крупнопористый), KCC-3 (среднепористый), KCM-5 (мелкопористый)

В процессе приготовления образцов с варьированием числа пропиток просушенные образцы повторно пропитывали раствором Zr(SO₄)₂. Затем прокаливали при тех же условиях.

Методика приготовления катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, повторяет методику, описанную для оксида кремния. Схема и варьируемые параметры приготовления представлены на рис. 6.2.

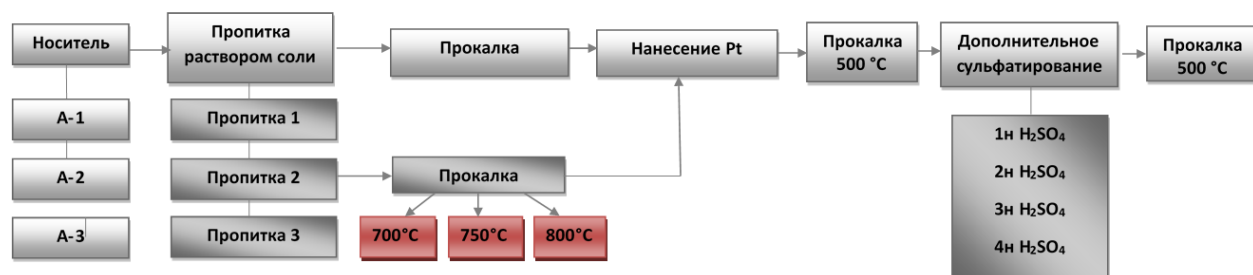


Рисунок 6.2 – Схема приготовления нанесенных катализаторов методом термолиза солей циркония в порах оксида алюминия

Для приготовления образцов Pt/SZ, нанесенных осаждением в порах носителя Al₂O₃ из раствора солей циркония, прокаленный носитель пропитывали по влагоемкости раствором одной из неорганических солей циркония: Zr(SO₄)₂·4H₂O, ZrO(NO₃)₂·4H₂O, ZrOCl₂·8H₂O. Для варьирования содержания активного компонента использовали растворы с концентрацией 120 и 200 мг Zr/мл. После пропитки образцы помещали в сушильный шкаф с постепенным подъемом температуры до 120°C. Высушенные катализаторы в течение одного часа обрабатывали раствором NH₄OH с трехкратным избытком относительно расчетного значения, необходимого для гидролиза соли циркония. Осадки фильтровали и промывали дистиллированной водой, затем

помещали в сушильный шкаф с подъемом температуры до 120°C. После остывания образцы сульфатировали раствором H_2SO_4 с разной концентрацией. Обработанные носители сушили при 120°C и прокаливали в интервале температур 650-800°C. Платину наносили из раствора H_2PtCl_6 . Затем образцы сушили, а потом прокаливали в токе воздуха при 450-500°C.

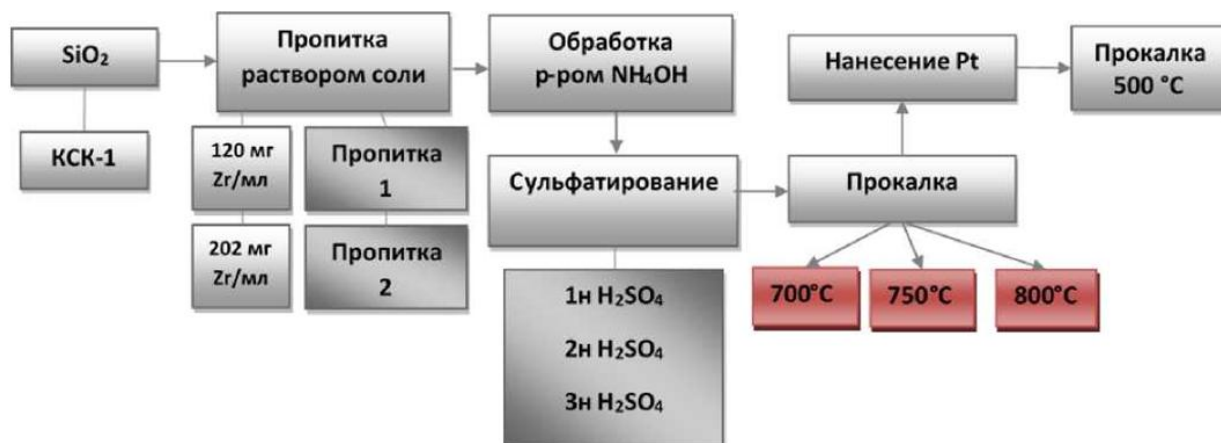


Рисунок 6.3 – Схема приготовления катализаторов осаждением из раствора солей циркония в порах SiO_2

В процессе приготовления нанесенных SZ-образцов методом осаждения из растворов солей циркония в порах носителя варьировали следующие параметры синтеза: температуру прокаливания, содержание и предшественник активного компонента, концентрацию серной кислоты на стадии сульфатирования.

6.1.4 Приготовление катализаторов Pd(Pt)/ WO_3/ZrO_2

Для приготовления Pd-, Pt-содержащих вольфраматциркониевых катализаторов гидроксид циркония получали методом осаждения. Для этого водный раствор аммиака с $pH=10$ помещали в емкость, предназначенную для проведения осаждения и к раствору аммиака приливали водный раствор соли циркония. Постоянный уровень $pH=9,5\pm 0,5$ поддерживали прикапыванием концентрированного раствора аммиака. Контроль за pH в процессе осаждения осуществляли с помощью лабораторного pH-метра Seven Easy S20-K (Mettler Toledo). Равномерность перемешивания обеспечивали интенсивным перемешиванием с использованием

электромешалки. Полученный после осаждения осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Затем осадок был отфильтрован, тщательно промыт дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на Cl^- -ионы (с использованием раствора AgNO_3) и высушен при 100°C в течение 5 ч. WO_3/ZrO_2 получали анионным модифицированием гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (Aldrich, > 85 мас.% WO_3), с последующей формовкой, сушкой при 120°C в течение 3 ч и прокалкой на воздухе при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Содержание WO_3 в катализаторах варьировали в диапазоне 10–35 мас.%.

$\text{Pd}(\text{Pt})/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ получали пропиткой WO_3/ZrO_2 с использованием в качестве предшественников палладия и платины растворов H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 заданной концентрации для получения необходимого содержания активных металлов в катализаторах (0,05–2 мас.%) с последующей сушкой при 120°C в течение 3 ч. Образцы прокаливали в токе воздуха при $350\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Полученный катализатор обозначили как $\text{Pd}(\text{Pt})/x\text{WZ}(\text{T})$, где x – мас.% WO_3 в катализаторе, W – WO_3 , Z – ZrO_2 , T – температура прокаливания WZ .

6.1.5 Катализаторы $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированные фтором

Носители катализаторов были приготовлены на основе порошка гидроксида алюминия марки Pural SB производства фирмы Sasol GmbH. Синтезированные носители различались количеством модифицирующих добавок фтора, который добавляли на стадии пластификации порошка гидроксида алюминия. Использовался носитель, приготовленный по методике, аналогичной для производства носителя промышленного катализатора риформинга марки ПР-81. Для этого в лабораторных условиях порошок гидроксида алюминия пластифицировали органической кислотой с добавлением модифицирующего раствора, формовали в экструдаты, сушили с подъемом температуры и выдержкой при 120°C 1 час и прокаливали при 600°C 3 часа для получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Модифицирующий раствор готовили из расчета на содержание в носителе следующих компонентов в количестве: цирконий – 0,3 мас.%; сульфат-ион – 0,32 мас.%; уксусная кислота – 0,7 мас.%; щавелевая кислота – 0,07 мас.%.

Для усиления кислотной функции катализатора в качестве модифицирующей добавки вводили фтор. Фтор добавляли в носитель в составе модифицирующего раствора на стадии пластификации порошка гидроксида алюминия. Для изучения влияния фтора на свойства носителя и катализатора была приготовлена серия с содержанием фтора от 0,4 до 2,0 мас.%.

6.2 Физико-химические методы исследования катализаторов

6.2.1 Анализ химического состава

Для определения содержания платины навески образцов растворяли при нагревании в серной кислоте или смеси кислот (HF , H_2SO_4 , HCl). Концентрацию платины в полученном растворе определяли фотоколориметрированием окрашенных платино-оловянных комплексов, образующихся при внесении SnCl_2 в раствор Pt (VI) в среде разбавленной соляной кислоты [425]. Оптическую плотность растворов измеряли на приборе КФК-2.

Для определения содержания палладия навески образцов растворяли в серной кислоте с последующим анализом палладия в растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 «Shimadzu».

Для определения содержания рения навески образцов растворяли в смеси концентрированных кислот (10 мл HF и 2 мл HClO_4) при нагревании. Растворы упаривали до прекращения выделения паров хлорной кислоты. Сухой остаток растворяли в 10 мл HCl (1:1). Затем добавляли к растворам по 1 мл HCl конц. и H_2O_2 . Содержание рения в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES304 «AgilentTechnologies» при мощности плазмы 1,1 кВт при аналитической длине волны 221,427 нм.

Для определения содержания ионов SO_4^{2-} навески образцов растворяли при нагревании в смеси кислот (HF , HClO_4 , HCl) [426]. Концентрацию сульфат-ионов в полученном растворе определяли гравиметрическим методом.

Определение содержания фтора в катализаторах проводится в соответствии с ТУ 2177-021-04610600-2000. Сущность метода заключается в пирогидролитическом разложении фторидов паровоздушной смесью при температуре $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ в кварцевом реакторе с последующим растворением выделяющегося при этом фтористого водорода. Выделяющийся фтористый водород частично взаимодействует с кварцем, превращаясь в тетрафторид кремния, который при растворении в воде переходит в кремний фтористоводородную кислоту. Содержание фтора в собранном дистилляте определяется титрованием раствором хлорокиси циркония в присутствии смешанного индикатора (ализариновый красный С (S) и метиленовый синий). За результаты анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, допускаемое расхождение между которыми не должны превышать 5 %.

Содержание хлора проводили по отраслевому стандарту ОСТ 38.01267.6-82 сжиганием навески катализатора в кварцевой печи при 750°C в потоке влажного воздуха с поглощением

продуктов сгорания (HCl) гидроксидом натрия и последующим титрованием раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии дифенилкарбазона.

6.2.2 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстульные характеристики образцов (площадь удельной поверхности, диаметр и объем пор) определялись по данным низкотемпературной адсорбции азота, полученным на адсорбционной установке Sorptomatic-1900 (Carlo Erba). Образцы предварительно были вакуумированы при 400°C до остаточного давления не более 0,1 Па. Расчет площади удельной поверхности по методу БЭТ проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0,05-0,33$ по изотерме адсорбции. Величину молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое (ω_m) принимали $0,162 \text{ nm}^2$. Погрешность измерения величин удельной поверхности стандартных образцов на данном приборе составляет $\Delta = \pm 2,8$ отн. %.

Суммарный адсорбционный объем пор определяли по величине адсорбции при $P/P_0 = 0,996$, принимая молярный объем жидкого азота равным $34,68 \text{ cm}^3/\text{моль}$. Средний диаметр пор оценивали по формуле:

$$D = 4V_{\text{пор}}/S_{\text{уд.}}$$

Кривые распределения пор по размерам рассчитывали по изотермам десорбции с применением классических методов Доллимора-Хилла и ВЈН [424], основанных на использовании уравнения Кельвина для капиллярной конденсации в несвязанных цилиндрических капиллярах с учетом толщины адсорбционной пленки.

6.2.3 Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава катализаторов проводили рентгенофазовым методом на дифрактометре ДРОН-3 по методу Брегга-Брентано. В качестве источника использовали $\text{Cu-K}\alpha$ излучение с beta-фильтром. Оценку размера первичных частиц оксида алюминия осуществляли по дифракционным максимумам (400) и (440). Оценку размера первичных частиц диоксида циркония осуществляли по дифракционным максимумам (111) и (110). Расчет производили по

формуле Селякова-Шеррера. Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, 2006 года.

Количественный анализ кристаллических фаз для образцов на основе WO_3/ZrO_2 выполнен по методу Ритвельда, уточнение параметров решетки, расчет размеров ОКР произведен по уравнению Селякова-Шеррера в программе TOPAS (Bruker). В качестве стартовых моделей использовались структурные данные ZrO_2 (тетрагональный и моноклинный) и WO_3 (моноклинный) из структурной базы данных ICDD и из базы к программе TOPAS.

6.2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование методом ПЭМВР выполнено на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS, работающих при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пространственное разрешение приборов составляет 0,14 и 0,1 нм по решётке, соответственно. В микроскопе JEM-2200FS реализован сканирующий режим с детектором высокоугловых рассеянных электронов (метод HAADF-STEM). JEM-2200FS также оснащён EDX приставкой для локального элементного анализа (локальность электронного зонда 1 нм) с возможностью построения картирования по элементам. Образцы для электронно-микроскопического исследования подвергались диспергированию с помощью ультразвука и наносились путем напыления из этилового спирта на подложки – медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной плёнкой с сетью отверстий.

6.2.5 ИК-спектроскопия адсорбированных молекул оксида углерода, аммиака и пиридина

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии проводилось на Фурье-спектрометре «Shimadzu 8300», оборудованном приставкой диффузного отражения DRS-800. При исследовании кислотности образцов для регистрации спектров образцы прессовали в таблетки плотностью $(15-20) \times 10^{-3}$ г/см² для алюмооксидных образцов и $(20-35) \times 10^{-3}$ г/см² для образцов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония.

Все таблетки катализаторов предварительно были вакуумированы при 450°C в течение 1 ч. Адсорбцию СО проводили в интервале давлений 0,01–1,33 кПа при 77,4 К. Адсорбцию аммиака проводили при давлении 1,33 кПа и температуре 100°C в течение 10 мин, затем

физадсорбированный аммиак удаляли вакуумированием при 100°C в течение 20 мин. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 15 мин, затем физадсорбированный пиридин откачивали в течение 1 ч при той же температуре.

Концентрацию (C , мкмоль/г) [423] ЛКЦ оценивали по интегральной интенсивности полосы поглощения (п.п.) адсорбированного СО в области 2180-2208 см^{-1} , и по интегральной интенсивности п.п. 1445-1450 см^{-1} для пиридина. Концентрацию БКЦ оценивали по интегральной интенсивности п.п. иона пиридиния с максимумом 1540-1544 см^{-1} .

Исследование зарядового состояния платины и палладия в образцах проводилось с использованием молекул СО и приставки диффузного отражения «DRS-8000», которой оборудован спектрометр «Shimadzu 8300». Для регистрации спектров образцы брали в виде фракции 0,2–0,7 мм. Катализаторы предварительно были прокалены на воздухе и восстановлены водородом при температурах 250–500°C в зависимости от требуемых условий, затем проводилось вакуумирование при тех же температурах. После вакуумирования проводилась адсорбция СО при давлении 13,33 кПа при 25°C с последующими стадиями откачки СО при 25, 100 и 200°C. ИК-спектры регистрировали с разрешением 4 см^{-1} и числом накопления спектров – 200. Спектры обрабатывались в программном пакете ORIGIN. Точность измерений концентраций составляет $\pm 15\%$.

6.2.6 Температурно-программируемая десорбция аммиака

Уровень кислотных свойств образцов оценивали методом температурно-программируемой десорбции аммиака на анализаторе AutoChem II 2920 «Micromeritics» с детектором по теплопроводности. Для экспериментов использовали смесь 10 об.% NH_3 в гелии. Скорость потока через реактор с образцом составляла 25-30 $\text{см}^3/\text{мин}$. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 100 °C в течение 1 часа. Слабосвязанный аммиак удаляли продувкой гелия при температуре 150°C в течение 1 часа. Десорбцию аммиака осуществляли в температурной области 150-500 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Для выхода сигнала ТПД на базовую линию образец выдерживали при температуре 500 °C от 0,5 до 1 часа.

Общее количество кислотных центров (к.ц.) носителя выражается через удельное (на грамм носителя) количество десорбированного аммиака. Относительное количество слабых, средних и сильных кислотных центров определяли по методике, предложенной в [422], интегрируя функции кривых ТПД.

6.2.7 Температурно-программируемое восстановление

Температурно-программируемое восстановление образцов катализаторов проводили на приборе AutoChem II 2920 «Micromeritics», снабженном детектором по теплопроводности. Для ТПВ использовали образцы, прокаленные при 400-500 °С в токе воздуха. В качестве восстановительной среды использовали газовую смесь 10 об.% H₂ – 90 об.% Ar (чистота 99,999 об.%). Перед началом эксперимента образцы продували в токе гелия высокой чистоты в течение 0,5 часа. ТПВ проводили в температурной области от 35 до 500 °С при скорости подъема температуры 10 °С/мин. Для выхода спектра на базовую линию образец выдерживали при максимальной температуре в течение 1 часа.

6.2.8 Хемосорбция кислорода и реакция (O₂-H_{хем})-титрования

Адсорбционные исследования для оценки дисперсности осуществляли с помощью методики кислородно-водородного (O₂-H_{хем}) титрования и адсорбции кислорода по методике, описанной в [167]. Перед измерением количества кислорода, израсходованного на титрование (OT), образцы восстанавливали водородом в зависимости от задачи при 250-500 °С и охлаждали в среде водорода. Для измерения количества хемосорбированного кислорода (OC) образец после восстановления водородом при 250-500 °С вакуумировали для удаления хемосорбированного водорода при температуре 250-500°С.

Отношение количества кислорода, расходуемое на титрование преадсорбированного водорода, к количеству хемосорбированного кислорода (OT/OC) использовали для оценки дисперсного состояния атомов металла в катализаторах [149-150]. Количество адсорбированных атомов водорода, отнесенных к одному поверхностному атому Pt (Pd), рассчитанное из данных хемосорбции, также использовали для оценки дисперсного состояния нанесенных металлов. Дополнительно количество (долю) заряженных атомов Pt^σ в катализаторах Pt/Al₂O₃ оценивали, проводя реакцию титрования поверхности катализаторов с предварительно адсорбированными молекулами воды, прочно блокирующими зараженные частицы от хемосорбции кислорода. По разнице кислородных титров на исходной поверхности и на поверхности катализатора с адсорбированной водой определяли долю зараженных атомов Pt^σ в катализаторах Pt/Al₂O₃ [149-150].

6.2.9 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования проводились с использованием фотоэлектронного спектрометра KRATOS ES 300 с $K\alpha$ -линией Mg ($h\nu = 1253,6$ эВ) в качестве первичного излучения. Калибровка анализатора спектрометра производилась по Au4f и Cu2p линиям металлических золота и меди с положениями линий 84,0 и 932,7 эВ, соответственно. Для оценки качественного состава поверхности и определения наличия примесей были получены обзорные спектры в диапазоне 0-1100 эВ с шагом по энергии 1 эВ при энергии пропускания анализатора HV = 50 эВ. Количественный состав поверхности и зарядовые состояния элементов определялись путем получения прецизионных спектров отдельных фотоэлектронных линий с шагом 0,1 эВ при энергии пропускания анализатора HV = 25 эВ. Калибровка полученных спектров производилась по C1s линии, энергия связи которой принималась равной 285,1 эВ. Деконволюция спектров производилась с использованием специального программного обеспечения WinCalc, при аппроксимации пиков использовали лоренцеву составляющую.

6.2.10 Изотопный H/D обмен

Изотопный H-D обмен проводили в проточном трубчатом реакторе с расположенным по оси реактора термодарным карманом. Загрузка катализатора в реактор составляла – 0,2 грамма, фракционного состава 0,2-0,5 мм. Химический и изотопный состав газов на выходе из реактора регистрировали квадрупольным масс-спектрометром VG SEBSORLAB 200D. Загруженные в реактор катализаторы активировали в токе очищенного и осушенного водорода в течение 10 часов при температуре 270°C.

Изотопные эксперименты проводили в режиме ТПР (термопрограммируемая реакция) и в изотермическом режиме. В режиме ТПР со скоростью нагрева 10 К/мин на вход в реактор подавалась смесь постоянного состава (0.6 об.% H_2 + 0.6 об.% D_2) в азоте, скорость потока составляла 4 л/ч и определялась концентрация различных изотопных молекул H_2 , HD и D_2 на выходе из реактора в зависимости от температуры.

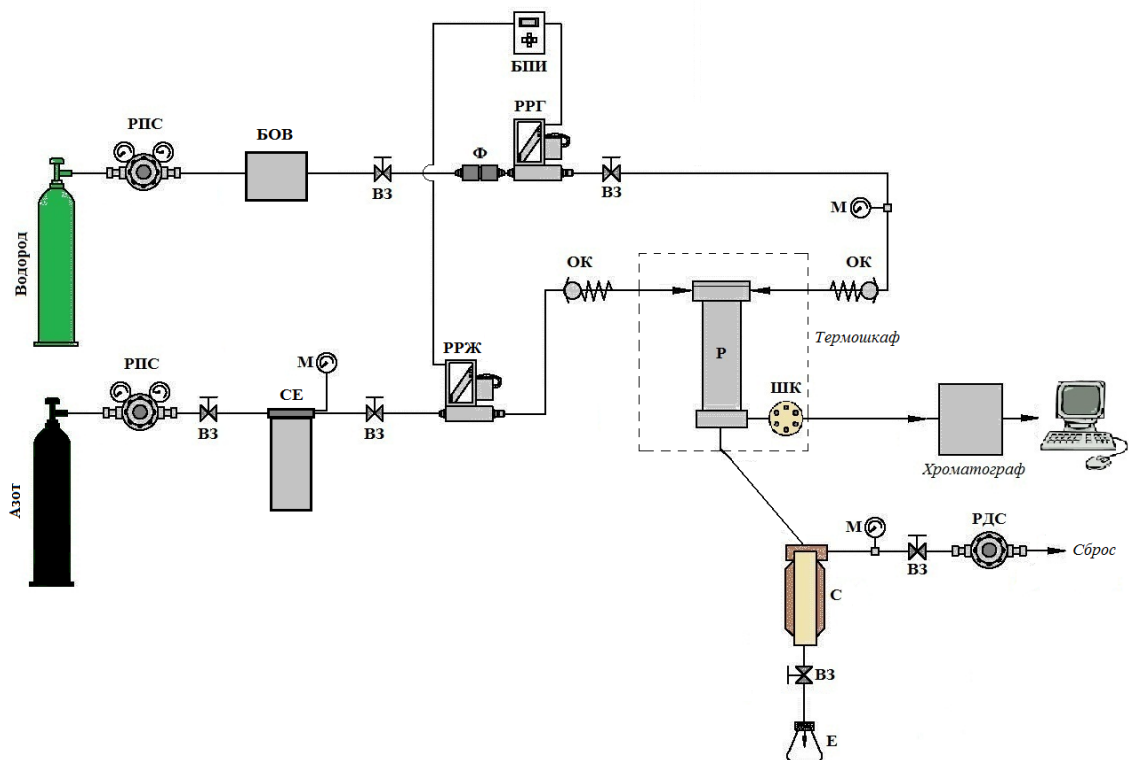
В изотермическом режиме при фиксированной температуре эксперименты проводились по методике SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) – сначала на вход подавалась смесь 1.2 об.% H_2 в азоте и после установления адсорбционно-десорбционного равновесия переключали на смесь 1.2 об.% D_2 в азоте. В течение всего времени обмена

определялась концентрация H_2 , HD и D_2 , расход смеси поддерживали на уровне 4 л/ч в обоих случаях.

6.3 Методики исследования каталитических свойств

6.3.1 Изомеризация гексана (гептана)

Каталитические испытания образцов в реакции изомеризации гексана/гептана проводили на проточной установке (рис. 6.4) с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным внутри оси реактора термопарным карманом.



РПС – регулятор давления газа «после себя»; БОВ – блок осушки водорода; ВЗ – вентиль запорный; Ф – фильтр; РРГ – регулятор расхода газа; БПИ – блок питания и индикации; М – манометр; ОК – обратный клапан; РРЖ – регулятор расхода жидкости; СЕ – сырьевая емкость; Р – реактор с печью с электронагревателем; ШК – шестиходовой кран; С – сепаратор; РДС – регулятор давления газа «до себя»; Е – емкость для слива катализатора

Рисунок 6.4 – Каталитический стенд для испытания катализаторов изомеризации гексана (гептана)

Стандартную загрузку катализатора 2 см^3 в виде фракции 0,2–0,7 мм загружали в изотермическую зону порциями, разбавляя кварцем фракцией 1,0–1,5 мм. Перед началом испытаний в реакции изомеризации гексана катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония восстанавливали в токе очищенного водорода при 250°C . В качестве сырья использовали гексан марки «ХЧ», который предварительно сушили в емкости над цеолитом NaX. Изомеризацию гексана проводили при давлении 0,1–1,5 МПа, объемной скорости подачи сырья $1,0\text{--}2,0 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении водород : сырье равным 3 и температурах $140\text{--}240^\circ\text{C}$.

Перед началом испытаний в реакции изомеризации гептана катализаторы восстанавливали в токе очищенного водорода при $300\text{--}500^\circ\text{C}$. В качестве сырья использовали гептан марки «Эталонный», который предварительно сушили в емкости над цеолитом NaX. Изомеризацию гептана проводили при давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи сырья $1,0\text{--}2,0 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении водород : сырье равным 3 и температурах $140\text{--}240^\circ\text{C}$.

Анализ продуктов реакции осуществляли в режиме «online» с использованием газового хроматографа «Цвет-800», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой «RESTEK CORP» с фазой Rtx-1 (длина 60 м, внутренний диаметр 0,25 мм).

Мерой активности катализаторов служила степень превращения (конверсия) гептана/гексана (X , %), которую рассчитывали с использованием формулы:

$$X = (W_o - W_i) / W_o \times 100\%,$$

где W_o – массовая доля гексана/гептана в исходной смеси, W_i – массовая доля гексана/гептана в продуктовой смеси, определенные по данным газохроматографического анализа *online*.

Селективность изомеризации определяли как отношение выхода суммы изомеров гексана/гептана к выходу всех продуктов реакции и рассчитывали по формуле:

$$S = W_i / W_{\text{прод}} \times 100\%,$$

где W_i – массовая доля изомеров в продуктовой смеси углеводородов, $W_{\text{прод}}$ – массовая доля углеводородов в продуктовой смеси по данным газохроматографического анализа *online*.

Выход газообразных и жидких продуктов изомеризации определяли по общей формуле:

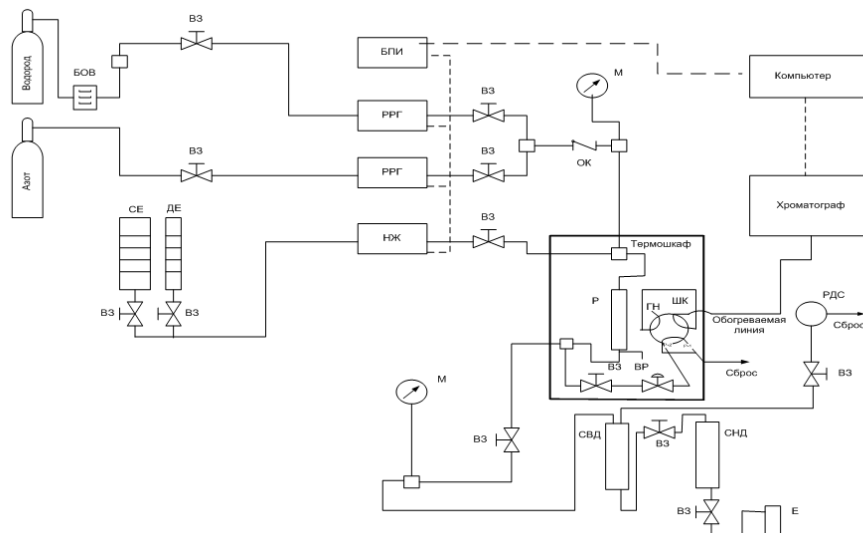
$$Y = W_{\text{прод}} \times 100\%,$$

где $W_{\text{прод}}$ – суммарная массовая доля соответствующих компонентов в продуктовой смеси, определенная по данным газохроматографического анализа.

6.3.2 Дегидроциклизация гептана

Каталитические испытания в реакции дегидроциклизации (ароматизации) гептана проводили на установке, оборудованной проточным изотермическим реактором идеального вытеснения с неподвижным слоем катализатора. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 6.5.

Стандартную загрузку катализатора $1,5 \text{ см}^3$ в виде фракции $0,2\text{--}0,5 \text{ мм}$ загружали в изотермическую зону порциями, разбавляя кварцем фракцией $1,0\text{--}1,5 \text{ мм}$. Перед началом испытаний катализатор восстанавливали в токе очищенного водорода при $300\text{--}500^\circ\text{C}$. В качестве сырья использовали гептан марки «Эталонный», который предварительно сушили в емкости над цеолитом NaX.



Условные обозначения к технологической схеме стенда: ВЗ – вентиль запорный; РДС – редуктор давления газа «до себя»; БПИ – блок питания и индикации; ОК – обратный клапан; М – манометр; БОВ – блок осушки водорода; НЖ – насос жидкостный; СЕ – сырьевая ёмкость; ДЕ – дозировочная емкость; ВР – вентиль регулирующий; СНД – сепаратор низкого давления; СВД – сепаратор высокого давления; Р – реактор с нагревательными элементами; РРГ – регулятор расхода газов; Е – ёмкость для слива риформата; ШК – шестиходовой кран; ГН – газ носитель

Рисунок 6.5 – Принципиальная технологическая схема стенда для проведения каталитических испытаний на гептане (модельное сырье)

Условия каталитических испытаний приведены на гептане в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Условия каталитических испытаний в риформинге гептана

Температура	ОСПС, ч ⁻¹	H ₂ /сырье, моль/моль	Давление, МПа
460	8	5	1,5
480	10	5	1,5
500	12	5	1,5
520	14	5	1,5

Испытания проводят по специально разработанной методике [395]. При проведении испытаний вместе с подъемом температуры увеличивали объемную скорость подачи сырья (ОСПС). Такая операция позволяет расширить исследуемый температурный интервал за счет снижения времени контакта сырья и катализатора на каждой стадии. Варьирование ОСПС позволяет расширить наблюдаемый диапазон различий между исследуемыми образцами.

Анализ продуктов реакции осуществляли в режиме «*online*» с использованием газового хроматографа «Цвет-800», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой «PONA/PIONA (60 м)» компании «J&W» с фазой Rtx-1 (длина 60 м, внутренний диаметр 0,25 мм). Октановое число рассчитывали по адитивности по формуле:

$$\text{ИОЧ} = \sum (\text{ИОЧ}_i \times W_i),$$

где ИОЧ_{*i*} – октановое число по исследовательскому методу *i*-компонента продуктовой смеси для C₅₊ компонентов, W_{*i*} – мольная доля компонента в продуктовой смеси C₅₊. Выход ароматических углеводородов определяли по формуле:

$$Y = W_{\text{аром}} \times 100\%,$$

где W_{аром} – массовая доля ароматических углеводородов в продуктовой смеси углеводородов. Численно совпадает с величиной селективности ароматизации.

6.3.3 Риформинг бензиновых фракций

Пилотные испытания на реальном сырье проведены с использованием прямогонной бензиновой фракции АО «Газпромнефть – МНПЗ» после ее предварительной гидроочистки для удаления серу-, азот- и кислородсодержащих соединений для предотвращения отравления катализаторов (табл. 6.2).

Таблица 6.2 – Показатели гидрогенизата фр. 105-183°C АО «Газпромнефть – МНПЗ»

Показатель	Нормативный документ	Нормы по СТ 3009-2017	Фактическое значение
Содержание серы, ppm	ГОСТ ISO 20846	Не более 5	0,1
Содержание азота, ppm	ASTM D 4629		0,2
Содержание хлорорганических соединений, ppm	ГОСТ Р 52247		0,2
Углеводородный состав:			
- Содержание ароматических углеводородов. об.%			10,8
- Содержание олефиновых углеводородов. об.%			-
- Содержание бензола. об.%			0,03
Фракционный состав. °C:			
			105
- температура начала кипения, не ниже			112
- 10 % перегоняется при температуре	ГОСТ 2177		
- 50 % перегоняется при температуре			129
- 90 % перегоняется при температуре			
- температура конца кипения, не выше			168
			183

Таблица 6.3 – Групповой углеводородный состав гидрогенизата

Группа	Парафины	Ароматика	Нафтены	Итого
C ₆	0,4	0,03	0,04	0,83
C ₇	16,2	2,0	11,3	29,5
C ₈	15,0	3,3	12,5	30,8
C ₉	11,2	3,4		
C ₁₀ / C ₁₁	13,7	2,0	7,9	38,7
Итого	56,5	10,8	32,1	99,4*

*) – остаток 0,6 %мас. - олефины

Технологическая схема пилотной установки для испытаний в риформинге бензиновых фракций показана на рис. 6.6. Установка обеспечивает проведение испытаний катализаторов при давлении 0,5-3,0 МПа при циркуляции водородсодержащего газа с отделением жидких и газообразных продуктов реакции в сепараторах высокого и низкого давления. Установка включает в себя:

- технологическую часть (в т. ч. реакторный блок);

- систему управления и контроля;
- аналитическую часть.

Технологическая часть включает: систему дозирования газов, жидкого сырья, реакторный узел, систему сепарации парогазовой фазы, систему рециркуляции водородсодержащего газа (ВСГ), систему стабилизации давления и сброса ВСГ; приборы терморегулирования.

Система управления и контроля процессом обеспечивает поддержание и контроль технологических параметров на установке и включает: регулятор/измеритель расхода бензиновой фракции в реактор, регулятор давления в зоне риформинга, регулятор/измеритель расхода циркуляционного ВСГ, измеритель расхода избыточного (сбросного) ВСГ, измеритель расхода дистиллятного (растворенного) газа из сепаратора низкого давления, регулятор температуры в реакторе риформинга, измеритель температуры по длине катализаторного слоя во время работы установки.

Аналитическая часть установки включает: систему отбора и измерения количества жидкого катализата, датчики измерения количества сбросного ВСГ и количества дистиллятного газа, хроматографы «Цвет-800» с программным обеспечением «Цвет-аналитик», хроматограф «Shimadzu GC-17A» для анализа углеводородного состава водородсодержащего, дистиллятного газов и жидкого катализата.

В течение всего опыта на пилотной установке заполняется режимный лист с показателями процесса, определяются количества жидких и газообразных продуктов хроматографическим анализом их углеводородного состава. По результатам составляется материальный баланс работы катализатора, в котором отражаются:

- выход жидких продуктов C_{5+} (мас. %);
- выход углеводородов C_{5+} по групповому составу (парафины, нафтены, ароматика. в т.ч. бензол) (мас. %);
- выход олефинов (мас. %);
- выход углеводородных газов C_1-C_4 (мас. %);
- выход водорода (мас. %);
- содержание ароматических углеводородов в катализате (мас. %);
- октановое число (ИМ), рассчитывается по составу C_{5+} углеводородов из данных хроматографического анализа.

Результаты испытаний (активность, селективность) представляются в виде графиков.

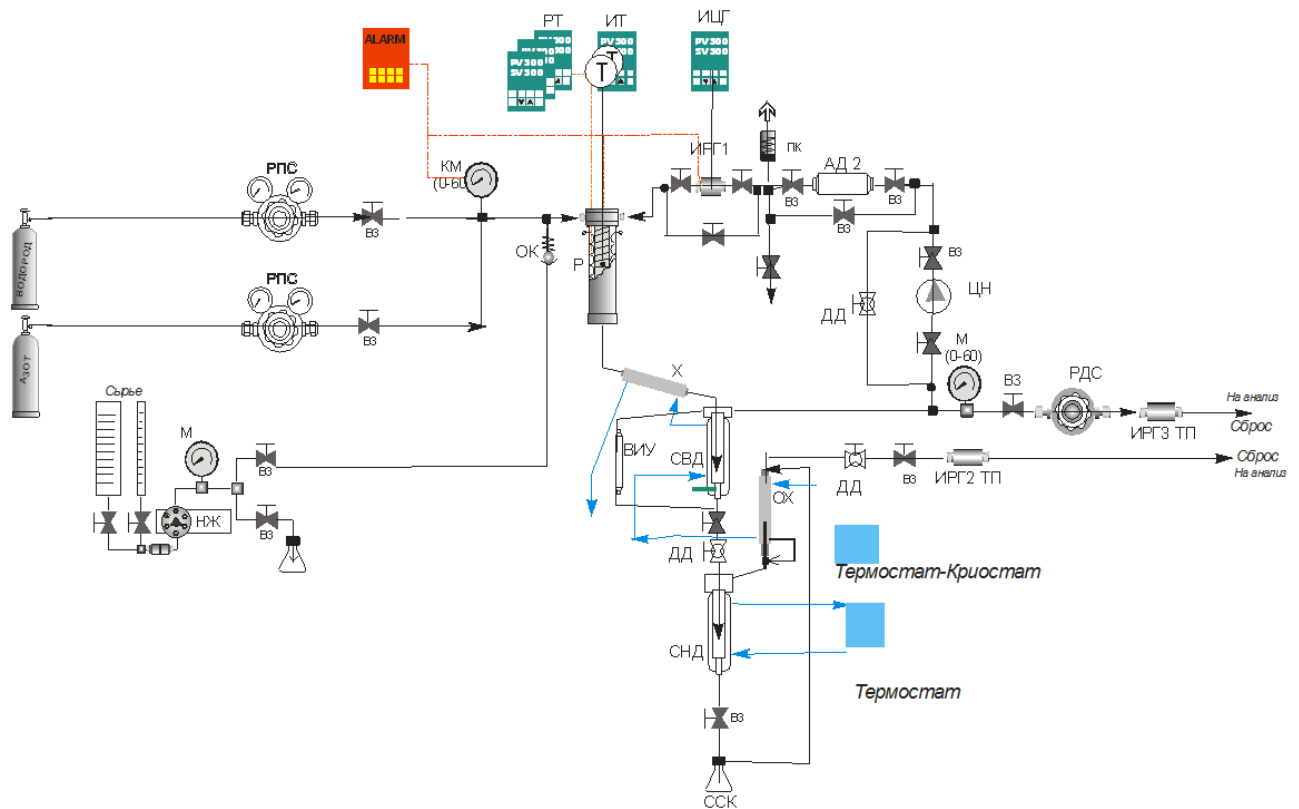


Рисунок 6.6 – Технологическая схема пилотной установки

Условные обозначения к технологической схеме риформинга

ВЗ	Вентиль запорный
НЖ	Насос жидкостной – насос «Cilson-305» плунжерного типа
М	Манометр
РПС	Редуктор давления газа «после себя»
КМ	Контактный манометр
ОК	Обратный клапан
Р	Реактор
ВИУ	Визуальный измеритель уровня
СВД	Сепаратор высокого давления
Х	Холодильник прямой
ДД	Дифференциальный дроссель
СНД	Сепаратор низкого давления
ССК	Емкость
ОХ	Обратный холодильник
РДС	Редуктор давления «до себя»
ЦН	Циркуляционный компрессор
АД2	Адсорбционная емкость
ПК	Предохранительный клапан
ИРГ ₁	Измеритель расхода циркулирующего ВСГ
ИРГ ₂ ТП	Измеритель расхода сбросного ДГ по теплоемкости – Aalborg – массовый расходомер
ИРГ ₃ ТП	Измеритель расхода сбросного ВСГ по теплоемкости – Aalborg – массовый расходомер

alarm	Блок сигнализации и блокировки
РТ	Регулятор температуры «Варта» – микропроцессорный терморегулятор «Варта» ТП 403
ИТ	Измеритель температуры – термopара ТХА (тип К)
ИЦГ	Измеритель циркулирующего газа ВСГ

Заключение

В данной работе проведено исследование, которое стимулировано необходимостью производства высокооктановых экологически чистых компонентов моторных топлив. В настоящее время производство бензинов с высокой экологической безопасностью является ключевым аспектом мировой нефтепереработки, в том числе и российской. Большинство стран мира вынуждены повышать требования к качеству автомобильных бензинов, связанные с увеличением их октанового числа с одновременным ограничением содержания ароматических и сернистых соединений.

Реализация экологических требований, сформулированных в нормативах европейского сообщества и в техническом регламенте Таможенного союза, дала начало реорганизации структуры вторичных процессов нефтепереработки, отвечающих за качество выпускаемых товарных бензинов.

Традиционным направлением получения высокооктановых неароматических бензинов является вовлечение в их состав продуктов C_5 - C_6 -изомеризации. Реализованные в промышленности процессы изомеризации C_5 - C_6 фракций предполагают применение катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия, цеолита морденита или на основе сульфатированного диоксида циркония. В последнее время катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония получили наибольшее распространение в силу высоких показателей и эксплуатационных характеристик. Стадии их приготовления достаточно сложные и требуют тщательного технологического контроля. Стоимость исходного циркониевого сырья для производства сульфатциркониевых катализаторов высока, что наряду с дорогостоящей платиной, входящей в состав катализаторов, делает эти системы наиболее дорогими. Между тем представляется возможным подбор новых композиций сульфатциркониевых катализаторов с меньшим содержанием активных компонентов, но с сохранением необходимой для промышленного использования эффективностью. В основе такого подхода может лежать формирование сульфатциркониевого компонента в пористом пространстве носителя, например, оксида кремния или оксида алюминия. Положительными сторонами такого подхода является принципиальная возможность достигнуть более высокой величины активной поверхности катализатора за счет его диспергирования.

Основным источником ароматических углеводородов в товарных бензинах по-прежнему являются продукты каталитического риформинга. В этой связи перспективным направлением остается разработка новых катализаторов и технологий, обеспечивающих производство риформата с пониженным содержанием ароматических углеводородов. Ключевым требованием

к новым катализаторам и процессам остается сохранение высоких октановых характеристик производимого продукта.

Новым направлением вовлечения в товарный бензин высокооктановых неароматических компонентов является разработка катализаторов для изомеризации бензиновых фракций с C_7 -углеводородами. Появляется возможность расширить сырьевую базу для получения высокооктанового компонента внедрением в промышленность процесса изомеризации так называемой гептановой фракции 70-105°C.

В соответствии с поставленной в работе целью были разработаны новые катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного сульфат- и вольфрамат анионами, в том числе на пористых носителях. В направлении риформинга разработаны катализаторы для производства высокооктанового компонента с пониженным содержанием ароматики в риформинг-бензине. Предложена интегрированная технология для промышленного освоения в направлении риформинга и гидроизомеризации.

При решении поставленных задач ориентировались на использование ресурсов и компонентов, которые были в основном отечественного происхождения.

Для реализации поставленных в настоящей работе задач проведено исследование роли состояния металлов платины и палладия в катализаторах изомеризации C_5 - C_6 -углеводородов на основе диоксида циркония, модифицированного добавкой сульфат-анионов SO_4^{2-} . По данным РФЭС и ИКС в восстановленных катализаторах регистрируются заряженные частицы платины и палладия. Полученные результаты показали, что заряженное состояние металла Pt(Pd) играет определенную роль в катализе реакции изомеризации гексана, протекающую в среде водорода.

Исследование адсорбции водорода методом ИК-спектроскопии показало неоднородность адсорбированного водорода. В спектрах присутствуют полосы поглощения, которые отнесены к гидридным формам адсорбированного водорода. Образование гидрид-ионов на платине были подтверждены методом изотопного H/D обмена.

Установлено, что H-D обмен для системы Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ носит активированный характер, а появление гидрид-ионов связано с гетеролитическим характером адсорбции на заряженных атомах (частицах) металлов. Количество адсорбированного водорода для Pt(Pd)/Al₂O₃ в единицах H/Me_s достигает величин 2 ат/ат, а для суперкислотной системы на основе SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ эта величина составляет примерно 3 ат/ат. Образующийся при гетеролитической диссоциации водорода протон, по-видимому, диффундирует на носитель (спилловер водорода).

Специфические свойства платины (палладия) в сульфатциркониевой системе к активированию адсорбции водорода в количествах H/Me_s в диапазоне до 2÷3 ат/ат

обуславливают высокие показатели стабильности и селективности сульфатированного диоксида циркония в низкотемпературной области изомеризации гексана. Диссоциативная адсорбция водорода на заряженных частицах с образованием гидрид-ионов и протонов способствует модификации кислотных центров, что обуславливает регенерацию и образование новых центров и изменение кислотности существующих центров в условиях осуществления реакции изомеризации гексана в среде водорода. Заряженные формы могут выступать на заключительной стадии реакции изомеризации как источник гидрид-ионов. С другой стороны, диссоциативная адсорбция водорода на металлических по состоянию частицах является источником атомарного водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений, обеспечивая стабильность работы сульфатциркониевых катализаторов.

Заряженные частицы металлов в составе поверхностных центров кислотных катализаторов Pt(Pd)/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ следует рассматривать как участников реакции изомеризации гексана, которые проявляют специфические свойства посредством участия в активации водорода для гидридного переноса или при модифицировании кислотных центров поверхности катализатора. Металлические по состоянию поверхностные атомы являются активаторами и поставщиками водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений. Существование ансамбля из частиц металлов с различными функциями обеспечивает поддержание высокого уровня активности и стабильности работы катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

При исследовании закономерностей формирования активной поверхности сульфатциркониевых катализаторов, нанесенных на оксиды кремния и алюминия, установлены оптимальные условия синтеза, химический состав и параметры осуществления изомеризации. Лучшие результаты получены с использованием катализаторов, приготовленных пропиткой пористых оксидных носителей солью сульфата циркония с последующей высокотемпературной прокалкой. Применение сульфата циркония дает преимущества по сравнению с другими солями (оксинитрат или оксихлорид циркония). Из процесса выводится стадия осаждения гидроксида циркония, как предшественника активного компонента, отсутствуют стадии фильтрации и отмывки.

Число пропиток носителя не должно превышать 2-х пропиток, количество внесенных компонентов ZrO₂ и SO₄²⁻ составляет 23-26 и 8-12 мас.%, соответственно. При большем числе пропиток активность катализаторов снижается из-за блокировки доступного объема пор.

Температуру прокаливания следует ограничивать величиной 750°C. При данной температуре активная фаза представлена тетрагональной модификацией диоксида циркония. Прокаливание выше 800°C приводит к потере сульфат-ионов, что отрицательно сказывается на

активности.

Предварительное вакуумирование носителя перед пропиткой обеспечивает удаление воздуха из пор и большую однородность распределения активного компонента в объеме зерен носителя. Результатом является существенное в 2-3 раза увеличение активности. Уменьшается растрескивание (треск) носителя при пропитке с увеличением прочности гранул и снижением потерь катализатора в виде крошки и пыли.

Проведенные исследования показали, что сульфатциркониевые катализаторы на оксиде алюминия имеют лучшие показатели в реакции изомеризации гексана. Методом ИК-спектроскопии с использованием молекул СО установлено образование льюисовских кислотных центров в катализаторах на основе оксида алюминия, близких по силе к кислотным центрам массивных сульфатциркониевых катализаторов.

Активность нанесенных Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ катализаторов с введением модификаторов олова, железа и марганца в гидроксид алюминия существенно может быть улучшена – конверсия достигает 85-87 % при селективности 94-99 %. Выход изомеров гексана и суммы диметилзамещённых изомеров составляет 82-85 мас.% и 30-32 мас.%, соответственно, а глубина изомеризации 31-33 %. По данным ИК спектроскопии кислотность образцов в этой группе изменяется сложным образом: число центров Бренстеда сокращается в 1,5-4 раза, одновременно в 1,5-1,8 раза увеличивается число центров Льюиса. Таким образом, соотношение ЛКЦ/БКЦ для данных образцов отличается в сторону увеличения вклада в общую кислотность катализаторов кислотных центров Льюиса.

Исследования вольфраматциркониевых катализаторов показали возможность эффективного регулирования фазового состава системы WO₃-ZrO₂ путем варьирования ее химического состава и температуры прокаливания. Показано, что наибольшая селективность изомеризации гептана обеспечивается вольфраматсодержащим диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием тетрагональной модификации ZrO₂. Такой состав фаз наблюдается в диапазоне содержаний WO₃ 25-30 мас.% при температуре прокаливания 850-950°C. Относительное содержание фаз *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂, *m*-WO₃ находится в диапазоне 26-41 %, 45-61 % и 13-14 % соответственно.

Фазовые переходы в системе WO₃-ZrO₂ сопровождаются изменением ее кислотных свойств, количеством и соотношением центров Бренстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ). Для немодифицированного диоксида циркония характерно наличие на его поверхности льюисовских кислотных центров. При 10-15 мас.% WO₃ в системе происходит формирование бренстедовских кислотных центров. При этом по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО и пиридина при увеличении содержания оксида вольфрама в катализаторах от 10 до 15 мас.% соотношение БКЦ/ЛКЦ возрастает от 2 до 4 раз.

Установлено, что при стабилизации в окислительной атмосфере на поверхности вольфраматциркониевых катализаторов электронно-дефицитных частиц Pt(Pd) увеличивается выход целевых продуктов – изомеров гептана. Данное состояние устойчиво при восстановлении в среде водорода вплоть до 500°C. Pd по своему влиянию на активность катализаторов превосходит Pt. Для катализаторов Pd/WO₃-ZrO₂ достаточным является содержание палладия около 0,3 мас.%. Оптимальное содержание платины в катализаторах Pt/WO₃-ZrO₂ составляет 1,0 мас.%.

Показано модифицирующее влияние фтора в составе биметаллических (Pt-Re) катализаторов на основе γ -Al₂O₃ на закономерности протекания основных реакций риформинга углеводородов бензинового ряда. Промотирование фтором обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C₅₊ на 3-7 мас.%, а в риформате C₄₊ на 4-10 мас.% в сравнении с традиционным катализатором без потери октановых характеристик.

Разработан новый полиметаллический катализатор риформинга Pt-Re/Al₂O₃(F) для производства высокооктанового компонента бензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов, который прошел промышленную апробацию. В период с 05.06.20 по 15.06.20 на установке риформинга Л-35-11/300М Московского НПЗ был опытный пробег с загрузкой в реактор Р-4 18,8 тонн нового катализатора марки РФ-1. При комбинированной загрузке РФ-1 с импортным Pt-Re/Al₂O₃(Cl) катализатором на режиме выработки риформата с ИОЧ 96±0,5 пунктов содержание ароматических углеводородов в стабильном катализате составило 57-61 %, в то время как при работе только на импортном катализаторе эта величина составляла 62-64 %. Обобщая результаты промышленного испытания нового катализатора можно сказать, что основная цель – снижение содержания ароматических углеводородов в стабильном катализате была достигнута.

Установлены закономерности в приготовлении модифицированных катализаторов риформинга и вольфрамат-содержащих катализаторов изомеризации, которые могут быть использованы в традиционных схемах переработки бензиновых фракций на НПЗ. Предложена схема интегрированного процесса с включением в блок риформинга прямогонного бензина дополнительной секции гидроизомеризации бензольной фракции 70-85°C и изомеризации гептановой фракции 70-105°C. В дополнительную секцию направляются сырьевые потоки бензольной и гептановой фракций, которые выделены из риформата, полученного переработкой прямогонной гидроочищенной фракции 85-180°C. Такая схема позволяет максимально снизить содержание нафтеновых углеводородов, которые затрудняют целевые реакции гидроизомеризации/изомеризации, а смесевой продукт обеспечивает выработку высокооктановых экологических компонентов для приготовления бензина Класса-5.

Выводы

1. Установлены закономерности формирования активной поверхности сульфатциркониевых катализаторов изомеризации с нанесенными металлами Pt(Pd). Показано, что зарядовое состояние Pt (Pd) зависит от размера частиц нанесенных металлов. Электронно-дефицитные частицы имеют эффективный диаметр 1,0-1,5 нм, а частицы металлической платины или палладия 10-15 нм. Обработка катализаторов при повышенных температурах в окислительной атмосфере способствует стабилизации электронно-дефицитных частиц Pt (Pd) и повышению активности в реакции изомеризации гексана.

2. С применением изотопного H/D обмена исследованы закономерности изомеризации гексана в среде водорода на сульфатциркониевых катализаторах с нанесенной платиной. Показано, что адсорбция водорода на электронно-дефицитных частицах платины в сульфатциркониевых катализаторах осуществляется по гетеролитическому пути с образованием протонов и гидрид-ионов, которые обеспечивают инициирование и обрыв цепи в карбений-ионном механизме изомеризации. На частицах металлической платины адсорбция водорода протекает с образованием атомарного водорода, который обеспечивает гидрирование предшественников кокса и сохранение активности катализатора.

3. Сформулированы подходы к формированию активной поверхности нового класса сульфатциркониевых катализаторов, нанесенных на оксиды кремния и алюминия. Установлены оптимальные условия синтеза, химический состав катализаторов и параметры осуществления изомеризации гексана. Показано, что перспективным носителем является матрица оксида алюминия. Разработаны приемы синтеза катализаторов, в которых кислотные центры аналогичны центрам массивного катализатора изомеризации C₅-C₆ углеводородов.

4. Впервые показано влияние Sn, Fe, Mn на активность нанесенных на оксид алюминия сульфатциркониевых катализаторов изомеризации. Установлено, что наиболее эффективным способом модифицирования является смешение гидроксидов Sn, Fe, Mn с гидроксидом алюминия при получении алюмооксидного носителя. Модифицирование оловом позволяет получать нанесенный катализатор, не уступающий по своей активности катализатору на основе массивного сульфатированного диоксида циркония.

5. Новые подходы к приготовлению нанесенных катализаторов обеспечивают снижение в 2-3 раза содержания дорогостоящих активных компонентов по сравнению с массивными катализаторами, что определяет их привлекательность в качестве промышленных образцов катализаторов. Новая технология приготовления нанесенного катализатора Pt/SO₄-ZrO₂/Al₂O₃

на условиях лицензионного договора планируется к реализации на АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

6. Сформулированы научные подходы к формированию активных вольфраматциркониевых катализаторов изомеризации гептана. Для систем WO_3-ZrO_2 установлена возможность эффективного регулирования фазового состава системы WO_3-ZrO_2 путем варьирования ее химического состава и температуры прокаливания. Впервые показано, что наибольшая селективность изомеризации гептана обеспечивается вольфраматсодержащим диоксидом циркония, имеющим смешанный фазовый состав с преобладанием тетрагональной модификации ZrO_2 . Такой состав фаз наблюдается в диапазоне содержаний WO_3 25-30 мас.% при температуре прокаливания 900-950°C.

7. Установлена взаимосвязь между фазовыми переходами в системе WO_3-ZrO_2 и сопровождающимися изменениями ее кислотных свойств, количеством и соотношением центров Бренстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ). Для немодифицированного диоксида циркония характерно наличие на его поверхности льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). При 10-15 мас.% WO_3 в системе происходит формирование БКЦ. При этом по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO и пиридина при увеличении содержания оксида вольфрама в катализаторах от 10 до 15 мас.% соотношение БКЦ/ЛКЦ возрастает от 2 до 4 раз.

8. Установлено, что при стабилизации в окислительной атмосфере на поверхности вольфраматциркониевых катализаторов электронно-дефицитных частиц Pt(Pd) увеличивается выход целевых продуктов – изомеров гептана. Данное состояние устойчиво при восстановлении в среде водорода вплоть до 500°C. Палладий по своему влиянию на активность катализаторов превосходит платину за счет формирования дополнительного количества кислотных центров с участием палладия.

9. Показано модифицирующее влияние фтора в составе биметаллических (Pt-Re) катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ на закономерности протекания основных реакций риформинга углеводородов бензинового ряда. Промотирование фтором обеспечивает снижение содержания ароматических углеводородов в риформате C_{5+} на 3-7 мас.%, а в риформате C_{4+} на 4-10 мас.% в сравнении с традиционным катализатором без потери октановых характеристик.

10. Новый биметаллический катализатор (Pt-Re)/ $\gamma-Al_2O_3$ с фтором прошел промышленные испытания на установке риформинга АО «Газпромнефть-МНПЗ» и показал эффективность нового подхода к модифицированию катализаторов риформинга. В условиях выработки риформинг-бензина с ИОЧ=95 содержание ароматических углеводородов, полученное на новом катализаторе, на 4-6 мас.% более низкое по сравнению с промышленными аналогами.

11. Предложена схема интегрированного процесса с включением в блок риформинга прямогонного бензина дополнительной секции гидроизомеризации бензольной фракции 70-85°C и изомеризации гептановой фракции 70-105°C. В дополнительную секцию направляются сырьевые потоки бензольной и гептановой фракций, которые выделены из риформата, полученного переработкой прямогонной гидроочищенной фракции 85-180°C. Такая схема позволяет максимально снизить содержание нафтеновых углеводородов, которые затрудняют целевые реакции гидроизомеризации/изомеризации, а смесевой продукт обеспечивает выработку высокооктановых экологичных компонентов для приготовления бензина Класса-5.

Список публикаций по диссертации**Основные научные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:**

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Смоликов, М. Д. Дизайн распределения активного компонента по порам разного размера в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки / М. Д. Смоликов, А. С. Белый, И. Е. Удрас, Д. И. Кирьянов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. № 4. – С. 48–57.

2. Белый, А. С. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив / М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, И. Е. Удрас // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 38–48.

3. Кирьянов, Д. И. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР // Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов., В. В. Пашков, А. Г. Проскура, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 60–69.

4. Смоликов, М. Д. Изомеризация гексана на бифункциональных $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ катализаторах / М. Д. Смоликов, О. В. Джикия, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 6. – С. 488–495.

5. Смоликов, М. Д. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР-81 и ШПР-81 / М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, К. В. Колмагоров., И. Е. Удрас, Е. В. Затолокина, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 36–41.

6. Смоликов, М. Д. Исследование изомеризации гексана на $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$ катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства / М. Д. Смоликов, К. В. Казанцев, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Паукштис, А. С. Белый // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608–618.

7. Смоликов, М. Д. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга ПР-81 и ШПР-81 / М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, К. В.

Колмагоров, И. Е. Удрас, Е. В. Затолокина, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 36–41.

8. Смоликов, М. Д. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации гексана / М. Д. Смоликов, В. Б. Гончаров, Е. М. Садовская, К. В. Казанцев, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Паукштис, Б. С. Бальжинимаев, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 51–60.

9. Бикметова, Л. И. Исследование Pt/SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации гексана / Бикметова Л. И., Казанцев К. В., Затолокина Е. В., Дроздов В. А., Шилова А. В., Паукштис Е. А., Смоликов М. Д., Белый А. С. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 1–7.

10. Zagoruiko, A. N. Unsteady-state kinetic simulation of naphtha reforming and coke combustion processes in the fixed and moving catalyst beds / A. N. Zagoruiko, A. S. Belyi, M. D. Smolikov, A. S. Noskov // Catalysis Today. – 2014. – V. 220–222. – P. 168–177.

11. Смоликов, М. Д. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на γ -Al₂O₃ / М. Д. Смоликов, Л. И. Бикметова, Д. И. Кирьянов, Е. В. Затолокина, К. В. Казанцев, И. В. Муромцев, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 46–50.

12. Смоликов, М. Д. Изомеризация гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ / М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, Е. А. Белопухов, В. И. Зайковский, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 51–58.

13. Dzhikiya, O. V. Investigation of palladium catalysts in n-hexane isomerization reaction / O. V. Dzhikiya, M. D. Smolikov, E. V. Zatulokina, K. V. Kazantsev, A. S. Belyi // Procedia Engineering. – 2015. – V. 113. – P. 98–102.

14. Shkurenok, V. A. Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts for n-Heptane isomerization / V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kiryanov, A. S. Belyi, E. A. Paukshtis, N. N. Leonteva, T. I. Gulyaeva, A. V. Shilova, V. A. Drozdov // Procedia Engineering. – 2015. – V. 113. – P. 62–67.

15. Bikmetova, L. I. Supported Sulfated Zirconia Catalysts for Isomerization of n-hexane / L. I. Bikmetova, M. D. Smolikov, E. V. Zatulokina, K. V. Kazantsev, V. Y. Tregubenko, A. S. Belyi // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 87–93.

16. Смоликов, М. Д. Влияние модуля цеолита в катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ на изомеризацию гептана / М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, В. П. Доронин, Т. П. Сорокина, Л. И. Бикметова, Т. И. Гуляева, Е. А. Паукштис, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 43–49.

17. Dzhikiya, O. V. Isomerization of n-hexane on Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ and mechanical mixtures Pd/Al₂O₃ (Pd/SiO₂) + SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ / O. V. Dzhikiya, M. D. Smolikov, E. V. Zatolokina, K. V. Kazantsev, A. S. Belyi // *Procedia Engineering*. – 2016. – V. 152. – P. 116–121.

18. Shkurenok, V. A. The effect of platinum content and electronic state in Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts on isomerization of n-heptane / V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kir'yanov, E. A. Paukshtis, S. V. Koscheev, T. I. Gulyaeva, A. S. Belyi // *Procedia Engineering*. – V. 152. – 2016. – P. 94–100.

19. Shkurenok, V. A. Synthesis and study of Pt(Pd)-containing WO₃/ZrO₂ catalysts for isomerization of n-heptane / V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kir'yanov, T. R. Kayumova, I. V. Muromtsev, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1876. – P. 020005:1–7.

20. Смоликов, М. Д. Приготовление и исследование катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ для изомеризации гептана / М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, Е. А. Паукштис, Н. Н. Леонтьева, А. С. Белый, В. А. Дроздов // *Катализ в промышленности*. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 51–59.

21. Шкуренко, В. А. Влияние температуры восстановления катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию гептана / В. А. Шкуренко, М. Д. Смоликов, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, Т. И. Гуляева, Е. А. Паукштис, А. С. Белый // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2017. – Т. 25. – № 1. – С. 103–107.

22. Dzhikiya, O. V. A study of Pd/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts in n-hexane isomerization / O. V. Dzhikiya, M. D. Smolikov, K. V. Kazantsev, S. S. Yablokova, T. V. Kireeva, E. A. Paukshtis, T. I. Gulyaeva, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceeding*. – 2017. – V. 1876. – № 1. – P. 020009:1–7.

23. Белопухов, Е. А. Изомеризация гептана на платиноцеолитных катализаторах в присутствии циклогексана и бензола / Е. А. Белопухов, И. М. Калашников, М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – V. 90. – № 12. – P. 1600–1607.

24. Смоликов, М. Д. Катализаторы Pd/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации гексана / М. Д. Смоликов, О. В. Джикия, К. В. Казанцев, Т. В. Киреева, А. С. Белый // *Катализ в промышленности*. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 48–53.

25. Dzhikiya, O. V. Modification of Pd/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts for n-hexane isomerization with HF, HNO₃ and H₂C₂O₄ acids / O. V. Dzhikiya., M. D. Smolikov, K. V. Kazantsev, A. S. Koklyukhina, S. S. Yablokova, I. V. Muromtsev, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceeding*. – 2018. – V. 2007. – № 1. – P. 020008:1–7.

26. Кирьянов, Д. И. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР / Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, Д. В. Голинский, Е. А. Белопухов, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 12–23.

27. Shkurenok, V. A. Isomerization of n-heptane over Pt(Pd)/WO₃/ZrO₂ catalysts / V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kir'yanov, A. S. Belyi // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2007. – P. 020019:1–6.

28. Смоликов, М. Д. Изомеризация гептана в присутствии ароматических углеводородов на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ и Pt/WO₃/ZrO₂ / М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 39–44.

29. Bikmetova, L. I. A study of the effects produced by tin modification of alumina-supported Pt/SO₄/ZrO₂ catalysts for n-hexane isomerization / L. I. Bikmetova, M. D. Smolikov, D. I. Kir'yanov, K. V. Kazantsev, A. S. Belyi // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2007. – P. 020002:1–7.

30. Смоликов, М. Д. Изомеризация гексана на Pt/SO₄/ZrO₂ катализаторах, нанесенных на Al₂O₃. Влияние добавок олова / М. Д. Смоликов, Л. И. Бикметова, К. В. Казанцев, Е. В. Затолокина, А. С. Белый // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 45–49.

31. Смоликов, М. Д. Закономерности формирования активной поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония, как катализатора изомеризации C₇-алканов / М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 73–88.

32. Kir'yanov, D. I. A study on isomerization of the gasoline fraction of C₇ hydrocarbons on the Pt/WO₃/ZrO₂ catalyst / D. I. Kir'yanov, M. D. Smolikov, V. A. Shkurenok, E. A. Belopukhov, S. S. Yablokova, P. E. Bunina, I. M. Kalashnikov, A. S. Belyi // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2143. – P. 020038:1–7.

33. Bikmetova, L. I. A study on manganese modification of the alumina-supported Pt/SO₄/ZrO₂ catalysts for isomerization of n-hexane / L. I. Bikmetova, K. V. Kazantsev, E. V. Zatolokina, M. D. Smolikov, A. S. Belyi // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2141. – P. 020001:1–9.

34. Dzhikiya, O. V. The effect of palladium addition to sulfated zirconia catalysts on physicochemical and catalytic properties in the n-hexane isomerization reaction / O. V. Dzhikiya, M. D. Smolikov, K. V. Kazantsev, S. S. Yablokova, O. E. Podmareva, A. S. Belyi // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2141. – P. 020003:1–7.

35. Smolikov, M. D. Active surface formation of tungstated zirconia catalysts for n-heptane isomerization / M. D. Smolikov, V. A. Shkurenok, D. I. Kir'yanov, A. S. Belyi // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 329. – P. 63–70.

36. Bikmetova, L. I. A Study on The Effects Produced by Modification of Supported SO_4/ZrO_2 Catalysts with Sn, Fe and Mn Additives in Isomerization of n-Hexane / L. I. Bikmetova, K. V. Kazantsev, E. V. Zatolokina, D. I. Kiryanov, M. D. Smolikov, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2143. – P. 020034:1–7.

37. Dzhikiya, O. V. Iron doped $\text{Pd}/\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for n-hexane isomerization / O. V. Dzhikiya, M. D. Smolikov, A. S. Koklyukhina, E. V. Zatolokina, S. S. Yablokova, I. V. Muromtsev, R. R. Izmailov, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2143. – P. 020031:1-6.

38. Shkurenok, V. A. The effect of fluorine additives into $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for n-hexane isomerization / V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, D. I. Kir'yanov, T. I. Gulyaeva, I. V. Muromtsev, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2141. – P. 020012:1–6.

39. Bikmetova, L. I. A study of iron modification of the alumina-supported $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ catalysts for isomerization of n-hexane / L. I. Bikmetova, K. V. Kazantsev, E. V. Zatolokina, M. D. Smolikov, A. S. Belyi // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2141. – P. 020027:1–10.

40. Zagoruiko, A.N. Thermodynamically Consistent Kinetic Model for the Naphtha Reforming Process / A. N. Zagoruiko, A. S. Belyi, M. D. Smolikov // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2021. – In Press. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c05653.

Публикации в других научных изданиях:

41. Белый, А. С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А. С. Белый, Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, И. Е. Удрас, Е. В. Затолокина // *Нефть. Газ. Новации*. – 2015. – № 8. – С. 62–66.

42. Белый, А. С. Анализ эффективности применения катализатора ПР-81А на установках риформинга НПЗ ПАО «НК «Роснефть» / А. С. Белый, Н. А. Плешакова, Е. Н. Рохманько, Е. Н. Харжевская, Т. В. Уляшкина, О. А. Трусов, В. А. Болдинов, М. Д. Смоликов, Д. В. Голинский, Д. И. Кирьянов // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2018. – № 6. – С. 25–28.

43. Белый, А. С. Современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации катализатора ПР-81 / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, Д. В. Голинский, Е. А. Белопухов, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. В. Лавренов // *Нефть. Газ. Новации*. – 2019. – № 8. – С. 40–43.

44. Белый, А. С. Катализаторы риформинга серии ПР. Разработка и освоение технологии производства / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, Е. А. Белопухов, В. Ю. Трегубенко, Е. В. Затолокина // *Нефть и газ*. – 2020. – Т. 3. – С. 68–72.

45. Иванчина, Э. Д. Анализ эффективности замены катализатора на установке каталитического риформинга Л-35/11-1000 / Э. Д. Иванчина, М. С. Гынгазова, А. С. Белый, М. Д. Смоликов, В. И. Продан, М. С. Широкова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 10. – С. 18–23.

Патенты:

46. Пат. 633 756 Российская Федерация, МПК C07C 5/27, C07C 9/16, B01J 37/02, B01J 21/04, B01J 21/06, B01J 23/62. Катализатор изомеризации легких бензиновых фракций и способ его приготовления / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Л. И. Бикметова, К. В. Казанцев; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 18.10.2017, Бюл. № 29. – 10 с.

47. Пат. 640 043 Российская Федерация, МПК C10G 59/02, C10G 69/08. Способ получения высокооктанового компонента бензина / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, В. А. Шкуренко, Е. А. Белопухов, С. С. Яблокова, Д. О. Кондрашев, А. В. Клейменов, А. М. Егизарьян; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – опубл. 26.12.2017, Бюл. № 36. – 19 с.

48. Пат. 635 353 Российская Федерация, МПК B01J 23/00, B01J 23/656, B01J 27/13, B01J 27/135, B01J 21/04, B01J 21/06, B01J 37/00, C10G 35/09. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А. С. Белый, И. Е. Удрас, М. Д. Смоликов, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Белопухов, Д. О. Кондрашев, А. В. Клейменов, А. М. Егизарьян; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Московский НПЗ». – опубл. 13.11.2017, Бюл. № 32. – 12 с.

49. Пат. 417 251 Российская Федерация, МПК C10G 63/02, C10G 59/02, C10G 35/00, C10G 35/04. Способ получения компонентов моторных топлив (экоформинг) / А. С. Белый, Д. И. Кирьянов, В. В. Пашков, М. Д. Смоликов, В. А. Лихолобов; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 27.04.2011, Бюл. № 12. – 19 с.

50. Пат. 388 794 Российская Федерация, МПК C10G 59/02, C10G 35/09, C10G 35/22, C10G 63/02. Способ получения компонентов моторных топлив / А. С. Белый, А. Г. Проскура, Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, В. В. Пашков, В. А. Лихолобов; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – опубл. 10.05.2010, Бюл. № 13. – 20 с.

Благодарности

Автор выражает признательность старшим товарищам, коллегам и друзьям – Белому А.С., Дуплякину В.К., Лавренову А.В., Кирьянову Д.И., Затолокиной Е.В., Удрас И.Е., Шкуренко В.А., Бикметовой Л.И., Казанцеву К.В., Джикии О.В., Белопухову Е.А., Калашникову И.М., Трегубенко В.Ю., Пономаревой Г.А., Виниченко Н.В., Доронину В.П., Сорокиной Т.П., Цырульникову П.Г., Шитовой Н.Б., Леонтьевой Н.Н., Карнауховой Е.Г., Островскому Н.М., Коломыщеву Ю.Н., Боровкову В.Ю., Паукштису Е.А., Загоруйко А.Н., Зайковскому В.И., Гончарову В.Б., Садовской Е.М., Кочубею Д.И. Боронину А.И., Низовскому А.И., Кощееву С.В., Саланову А.Н., Калинин А.В., Просвирину И.П., Мороз Э.М., Фенелонову В.Б., Гаврилову В.Ю. Особая благодарность группе технологических исследований в составе – рук. Яблоковой С.С., Мищенко В.И., Федорову А.Е., Новиковой Е.М., Хохловой О.В., Фроловой Л.И., Фролову А.В., без их участия проведение каталитических исследований на реальном сырье было бы невозможным. Автор признателен сотрудникам лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования – рук. Дроздову В.А., Тренихину М.В., Савельевой Г.Г., Муромцеву И.В., Гуляевой Т.И., Киреевой Т.В., Антоничевой Н.В., Бабенко А.В., Измайлову Р.Р. за аналитическое обеспечение исследований катализаторов.

Библиографический список

1. IPCC: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 2014. – P. 151.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В. М. Школьников. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: ИЦ «Техинформ», 1999. – 596 с.
3. Технический регламент Таможенного союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», 2011. – 22 с.
4. Wang, P. Alkane isomerization over sulfated zirconia solid acid system / P. Wang, Y. Yue, T. Wang, X. Bao // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44. – P. 3270–3294.
5. Aitani, A. Catalytic Upgrading of Light Naphtha to Gasoline Blending Components: A Mini Review / A. Aitani, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, Y. Jin, O. Koseoglu, M. T. Klein // Energy and Fuels. – 2019. – Vol. 33. – P. 3828–3843.
6. Hidalgo, J. M. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality / J. M. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, P. Jíša // Central European Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 12. – №. 1. – P. 1–13.
7. Шакун, А. Н. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций. / А. Н. Шакун, М. Л. Фёдорова // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 29–37.
8. Паркаш, С. Справочник по переработке нефти / С. Паркаш; пер. с англ. Фалькович М. И.; под ред. Беляева И. А., Лындина В. Н. – М.: ООО «Премиум инжиниринг», 2012. – 780 с.
9. ASTM STP 225-API research project 45, Knocking characteristics of pure hydrocarbons. – Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1958. – 98 p.
10. Rostamikia, T. Pd and Pt supported on mesoporous silica, silica–alumina and alumina as catalysts for benzene elimination in reformat gasoline / T. Rostamikia, N. Parsafard, M. H. Peyrovi // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 127. – P. 345–356.
11. Сомов, В. Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов, И. А. Садчиков, В. Г. Шершун, Л. В. Кореляков; под ред. В. Е. Сомова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
12. Изомалк – опережая глобальные тренды. Интервью с А.Н. Шакуном // Oil Market. – 2018. – № 1. – С. 26–33.

13. Жоров, Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
14. Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes / Y. Ono // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 81. – P. 3–16.
15. Melchor, A. Physicochemical properties and isomerization activity of chlorinated Pt/Al₂O₃ / A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, M. Primet // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1986. – Vol. 82. – P. 3667–3679.
16. Ясакова, Е. А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Ф. Ахметов // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2010. – № 1. – С. 1–19.
17. Valavarasu, G. Light naphtha isomerization process: A review / G. Valavarasu, B. Sairam // *Petroleum Science and Technology*. – 2013. – Vol. 31. – №. 6. – P. 580–595.
18. Al-Rawi, U. A. Synthesis of Zeolite supported bimetallic catalyst and application in n-hexane hydro-isomerization using supercritical CO₂ / U. A. Al-Rawi, F. Sher, A. Hazafa, M. Bilal, E. C. Lima, N. K. Al-Shara, F. Jubeen, J. Shanshool, // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – 105206: 1-12.
19. Chen, J. Relationship between surface property and catalytic application of amorphous NiP/H β catalyst for n-hexane isomerization / J. Chen, Z. Duan, Z. Song, L. Zhu, Y. Zhou, Y. Xiang, D. Xia // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 425. – P. 448–460.
20. Tamizhdurai, P. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenite on n-pentane, n-hexane and light naphtha isomerization / P. Tamizhdurai, A. Ramesh, P. S. Krishnan, S. Narayanan, K. Shanthi, S. Sivasanker // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. Vol. 287. – P. 192–202.
21. Luu, C. L. Effect of carriers on physico-chemical properties and activity of Pd nano-catalyst in n-hexane isomerization / C. L. Luu, T. K. T. Dao, T. Nguyen, T. H. Bui, T. N. Y. Dang, M. N. Hoang, M. N. Ho // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 4. – 45001: 1-9.
22. Wang, P. In Situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Investigations on the Evolution of Surface and Catalysis Properties of Alumina-Promoted Sulfated Zirconia during n-Butane Isomerization / P. Wang, S. Wang, Y. Yue, H. Zhu, T. Wang, X. Bao // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – P. 704–712.
23. Liu, N. Palladium-doped sulfated zirconia: Deactivation behavior in isomerization of n-hexane / N. Liu, Z. Ma, S. Wang, L. Shi, X. Hu, X. Meng // *Fuel*. – Vol. 2020. – Vol. 262. – 116566: 1-7.

24. Wang, P. Effect of Aluminum Addition and Surface Moisture Content on the Catalytic Activity of Sulfated Zirconia in n-Butane Isomerization / P. Wang, S. Wang, C. Yang, C. Li, X. Bao // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – P. 14638–14645.
25. Yan, G.X. Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production / G. X. Yan, A. Wang, I. E. Wachs, J. Baltrusaitis // *Applied Catalysis A, General*. – 2019. – Vol. 572. – P. 210–225.
26. Ma, Z. Preparation, Characterization, and Isomerization Catalytic Performance of Palladium Loaded Zirconium Hydroxide/Sulfated Zirconia / Z. Ma, X. Meng, N. Liu, C. Yang, L. Shi // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57. – P. 14377–14385.
27. Ma, Z. Pd-Ni doped sulfated zirconia: Study of hydrogen spillover and isomerization of N-hexane / Z. Ma, X. Meng, N. Liu, L. Shi // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 449. – P. 114–121.
28. Yadav, G. D. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes / G. D. Yadav, J. J. Nair // *Microporous Mesoporous Materials*. – 1999. – Vol. 33. – № 1. – P. 1–48.
29. Pat. 3032599 (US). Sulfate-treated zirconia-gel catalyst / V. C. F. Holm, G. C. Bailey. – 1962.
30. Hino, M. Reactions of butane and isobutane catalysed by zirconium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst / M. Hino, K. Arata // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1979. – Vol. 101. – P. 6439–6441.
31. Kimura, T. Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha / T. Kimura // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. – 81(1). – P. 57–63.
32. Matsushashi, H. Determination of acid strength of solid superacids by temperature programmed desorption using pyridine / H. Matsushashi, H. Motoi, K. Arata // *Catalysis Letters*. 1994. – Vol. – 26. – № 3–4. – P. 325–328.
33. Иванов, А. В. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / А.В. Иванов, Л. М. Кустов // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. 44. – № 2. – С. 21–52.
34. Arata, K. Solid superacids / K. Arata // *Advances in Catalysis*. – 1990. – Vol. 37. – P. 165–211.
35. Barrera, A. Isomerization of n-hexane over mono- and bimetallic Pd-Pt catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃-WO_x prepared by sol-gel / A. Barrera, J. A Montoya, M. Viniegra, J. Navarrete, G. Espinosa, A. Vargas, P. del Angel, G. Perez // *Applied Catalysis. A Gen.* – 2005. – Vol. – 290. – № 1–2. – P. 97–109.

36. Ivanov, A. V. Isomerization of n-alkanes on Pt/WO₃-SO₄/ZrO₂ systems / A. V. Ivanov, T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva E. G., Kustov L. M., Houzvicka J. I. // *Catalysis. Today.* – 2002. – Vol. 73. – № 1–2. – P. 95–103.
37. Canavese, S. Short paraffin isomerization catalysts Pt-Pd/WO₃-ZrO₂ poisoning and regeneration of Pt-Pd/WO₃-ZrO₂ / S. Canavese, Z. Finelli, M. Busto, V. M. Benitez, C. R. Vera, J. C. Yori // *Química Nova.* – 2010. – Vol. 33. – № 3. – P. 508–513.
38. Xu, J. A Highly Active and Selective Nanocomposite Catalyst for C₇₊ Paraffin Isomerization / J. Xu, J. Y. Ying // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2006. – Vol. 45. – № 40. – P. 6700–6704.
39. Hino, M. Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane / Hino M., Arata K. // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1988. – № 18. – P. 1259–1260.
40. Khurshid, M. Effects of hydrogen on heptane isomerization over zirconium oxide modified with tungsten oxide and platinum / M. Khurshid, M. A. Al-Daous, H. Hattori, S. S. Al-Khattaf // *Applied Catalysis A: General.* – 2009. – Vol. 362. – P. 75–81.
41. Jermy, B. R. Optimizing preparative conditions for tungstated zirconia modified with platinum as catalyst for heptane isomerization / B. R. Jermy, M. Khurshid, M. A. Al-Daous, H. Hattori, S. S. Al-Khattaf // *Catalysis Today.* – 2011. – Vol. 164. – P. 148–153.
42. Smolikov, M. D. Active surface formation of tungstated zirconia catalysts for n-heptane isomerization / M. D. Smolikov, V. A. Shkurenok, D. I. Kir'yanov, A. S. Belyi // *Catalysis Today.* – 2019. – Vol. 329. – P. 63–70.
43. Пат. 2408659 РФ. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C₇-C₈ парафиновые углеводороды / А. Н. Шакун, М. Л. Фёдорова (ОАО «НПП Нефтехим»). – № 2009127923/04; заявл. 20.07.2009. – опубл. 11.01.2011.
44. Shkurenok, V.A. Pt/WO₃/ZrO₂ Catalysts for n-Heptane Isomerization / M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kiryanov, A. S. Belyi, E. A. Paukshtis, N. N. Leonteva, T. I. Gulyaeva, A. V. Shilova, V. A. Drozdov // *Procedia Engineering.* – 2015. – Vol. 113. – P. 62–67.
45. Guisnet, M. Transformation of propane, n-butane and n-hexane over H₃PW₁₂O₄₀ and cesium salts. Comparison to sulfated zirconia and mordenite catalysts / M. Guisnet, P. Bichon, N. S. Gnep, N. Essayem // *Topics in Catalysis.* – 2000. – Vol. 11–12. – № 1–4. – P. 247–254.
46. Liu, Y. Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane over platinum-promoted Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (Cs2.5) studied in comparison with several other solid acids / Y. Liu, G. Koyano, M. Misono // *Topics in Catalysis.* – 2000. – Vol. 11–12. – № 1–4 – P. 239–246.
47. Liu, Y. Hydroisomerization of n-butane over platinum-promoted cesium hydrogen salt of 12-tungstophosphoric acid / Y. Liu, M. Misono // *Materials.* – 2009. – Vol. 2. – № 4. – P. 2319–2336.

48. Okuhara, T. Catalytic chemistry of heteropoly compounds / T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono // *Advances in Catalysis*. – 1996. – Vol. 41. – P. 113–252.
49. Okuhara, T. Catalysis by heteropoly compounds. Recent developments / T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono // *Applied Catalysis. A: General*. – 2001. – Vol. 222 – P. 63–77.
50. Misono, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state / M. Misono // *Chemical communications*. – 2001. – Vol. 13. – P. 1141–1152.
51. Song, X. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts: recent progress / X. Song, A. Sayari // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 1996. – Vol. 38. – № 3. – P. 329–412.
52. Yamaguchi, T. Recent progress in solid superacid / T. Yamaguchi // *Applied Catalysis* – 1990. – Vol. 61. – № 1. – P. 1–25.
53. Arata, K. Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action / K. Arata, M. Hino // *Materials Chemistry and Physics*. – 1990. – Vol. 26. – № 3–4. P. 213–237.
54. Bensitel, M. An infrared study of sulfated zirconia / M. Bensitel, O. Saur, J.-C. Lavalley, B. A. Morrow // *Materials Chemistry and Physics*. – 1988. – Vol. 19. – № 1-2. – P. 147–156.
55. Riemer, T. Superacid properties of sulfated zirconia as measured by Raman and ^1H MAS NMR spectroscopy / T. Riemer, D. Spielbauer, M. Hunger, G.A.H. Mekhemer, H. Knözinger // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – P. 1181–1182.
56. White, R. L. Potential role of penta-coordinated sulfur in the acid site structure of sulfated zirconia / R. L. White, E. C. Sikabwe, M. A. Coelho, D. E. Resascoet // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 157. – P. 755–758.
57. Kustov, L. M. Investigation of the acidic properties of ZrO_2 Modified by SO_4^{2-} anions / L. M. Kustov, V. B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 150. – № 1. – P. 143–149.
58. Adeeva, V. Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts / V. Adeeva, J. W. de Haan, J. Janchen, G. D. Lei, V. Schunemann, L. J. M. van de Ven, W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 151. – P. 364–372.
59. Clearfield, A. Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia / A. Clearfield, G. P. D. Serrette, A. H. Khazi-Syed // *Catalysis Today*. – 1994. – Vol. 20. – № 2. – P. 295–312.
60. Ward, D. A. One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids / D. A. Ward, E. I. Ko // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 150. – № 1. – P. 18–33.
61. Babou, F. Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study / F. Babou, G. Coudurier, J. C. Vedrine // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 152. – № 2. – P. 341–349.
62. Waqif, M. Acidic properties and stability of sulfate-promoted metal oxides / M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur, J. C. Lavalley // *Journal of molecular catalysis*. – 1992. – Vol. 72. – № 1. – P. 127–138.

63. Lunsford, J. An NMR study of acid sites on sulfated-zirconia catalysts using trimethylphosphine as a probe / J. Lunsford, H. Sang, S. M. Campbell, C. H. Liang, R. G. Anthony // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 27– № 3–4. – P. 305–314.
64. Wakayama, T. Reaction of linear, branched, and cyclic alkanes catalyzed by Brønsted and Lewis acids on H-mordenite, H-beta, and sulfated zirconia / T. Wakayama, H. Matsushashi // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 239. – №. 1–2. – P. 32–40.
65. Miranda, C. D. Superficial effects and catalytic activity of $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ as a function of the crystal structure / C. D. Miranda, A. E. Ramírez, S. G. Jurado, C. R. Vera // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 398. – P. 325–335.
66. García, E. A discussion of a mechanism for isomerization of n-butane on sulfated zirconia / E. García, M. A. Volpe, M. L. Ferreira, E. Rueda // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – Vol. 201. – № 1–2. – P. 263–281.
67. Morterra, C. On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO_2/SO_4 System: The Effect of Hydration / C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 149. – №. 1. – P. 181–188.
68. Morterra, C. On the surface acidity of some sulfate-doped ZrO_2 catalysts / C. Morterra, G. Cerrato, C. Emanuel, V. Bolis // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 142. – №. 2. – P. 349–367.
69. Morterra, C. Brønsted acidity of a superacid sulfate-doped ZrO_2 system / C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – №. 47. – P. 12373–12381.
70. Babou, F. Sulfated zirconia for n-butane isomerization experimental and theoretical approaches / F. Babou, B. Bigot, G. Coudurier, P. Sautet, J. C. Védrine // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1994. – Vol. 90. – P. 519–529.
71. Keogh, R. $\text{Pt-SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ Catalysts: The impact of water on their activity for hydrocarbon conversion / R. Keogh, R. Srinivasan, B. H. Davis // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 151. – №. 2. – P. 292–299.
72. Morterra, C. Lewis and Brønsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO_2 catalysts / C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis // *Catalysis Today*. – 1993. – Vol. 17. – № 3. – P. 505–515.
73. Nascimento, P. $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ Catalysts. Nature and Stability of Acid Sites Responsible for n-Butane Isomerization / P. Nascimento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Coudurier, C. Travers, J. F. Joly, J. C. Vedrine // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1993. – Vol. 75. – P. 1185–1197.
74. Babou, F. The superacidity of sulfated zirconia: an ab-initio quantum mechanical study / F. Babou, B. Bigot, P. Sautet // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – №. 44. – P. 11501–11509.

75. Yaluris, G. Selective poisoning and deactivation of acid sites on sulfated zirconia catalysts for n-butane isomerization / G. Yaluris, R. B. Larson, J. M. Kobe, M. R. Gonzalez, K. B. Fogash, J. A. Dumesic // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 149. – №. 1. – P. 181–188.

76. Li, X. Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures / X. Li, K. Nagaoka, J. A. Lercher // *Journal of catalysis*. – 2004. – Vol. 227. – №. 1. – P. 130–137.

77. Lei, T. New solid superacid catalysts for n-butane isomerization: γ -Al₂O₃ or SiO₂ supported sulfated zirconia / T. Lei, J. S. Xu, Y. Tang, W. M. Hua, Z. Gao // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 192. – №. 2. – P. 181–188.

78. Duchet, J. C. Isomerization of n-hexane over sulfated zirconia: influence of hydrogen and platinum / J. C. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, C. Dujardin, J. P. Gilson, J. van Gestel, G. Szabo, P. Nascimento // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 198. – №. 2. – P. 328–337.

79. Van Gestel, J. Surface and subsurface platinum in sulfated zirconia catalysts: relation with toluene hydrogenation and n-hexane isomerization / J. Van Gestel, V. T. Nghiem, D. Guillaume, J. P. Gilson, J. C. Duchet // *Journal of catalysis*. – 2002. – Vol. 212. – №. 2. – P. 173–181.

80. Волкова, Г. Г. Основные факторы, определяющие активность бифункциональных экологически чистых катализаторов скелетной изомеризации гексана / Г. Г. Волкова, А. А. Буднева, А. С. Шалыгин, А. Н. Саланов, Р. В. Петров, С. И. Решетников, Е. А. Паукштис // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2012. – Т. 20. – №. 2. – С. 189–197.

81. Arata, K. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes / K. Arata, H. Matsushashi, M. Hino, H. Nakamura // *Catalysis Today*. – 2003. – Т. 81. – №. 1. – С. 17–30.

82. Chen, F. R. Superacid and catalytic properties of sulfated zirconia / F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine // *Journal of catalysis*. – 1993. – Vol. 143. – №. 2. – P. 616–626.

83. Li, B. An in situ DRIFTS study of the deactivation and regeneration of sulfated zirconia / B. Li, R. D. Gonzalez // *Catalysis today*. – 1998. – Vol. 46. – №. 1. – P. 55–67.

84. Stevens, R. W. In situ infrared study of pyridine adsorption/desorption dynamics over sulfated zirconia and Pt-promoted sulfated zirconia / R. W. Stevens, S. S. Chuang, B. H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 252. – №. 1. – P. 57–74.

85. Utami, M. Effect of sulfuric acid treatment and calcination on commercial zirconia nanopowder / M. Utami, K. Wijaya, W. Trisunaryanti // *Key Engineering Materials*. – 2017. – Vol. 757. – P. 131–137.

86. Hauli, L. Preparation and characterization of sulfated zirconia from a commercial zirconia nanopowder / L. Hauli, K. Wijaya, R. Armunanto // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 34. – P. 1559–1564.

87. Matsushashi, H. Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia / H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 187. – №. 1. – P. 99–106.
88. Wang, P. Nature of active sites and deactivation mechanism for n-butane isomerization over alumina-promoted sulfated zirconia / P. Wang, J. Zhang, G. Wang, Ch. Li, Ch. Yang // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 338. – P. 124–134.
89. Hino, M. Synthesis of highly active superacids of SO_4/ZrO_2 with Ir, Pt, Rh, Ru, Os, and Pd substances for reaction of butane / M. Hino, K. Arata // *Catalysis letters*. – 1995. – T. 30. – №. 1–4. – C. 25–30.
90. Hosoi, T. Characterization and C_5/C_6 isomerization activity of solid superacid ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) / T. Hosoi, T. Shimidzu, S. Itoh, S. Baba, H. Takaoka, T. Imai, N. Yokoyama // *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*. – 1988. – Vol. 33. – №. 4. – P. 562–567.
91. Ebitani, K. Skeletal isomerization of hydrocarbons over zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion / K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol. 130. – №. 1. – P. 257–267.
92. Ebitani, K. In-situ XPS study of zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion / K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori // *Journal of Catalysis*. – 1992. – Vol. 135. – №. 1. – P. 60–67.
93. Ebitani, K. States of platinum in the zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion / K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 143. – №. 1. – P. 322–323.
94. Laizet, J. B. Influence of sulfation and structure of zirconia on catalytic isomerization of n-hexane / J. B. Laizet, A. K. Søiland, J. Leglise, J. C. Duchet // *Topics in Catalysis*. – 2000. – Vol. 10. – № 1–2. – P. 89–97.
95. Manoli, J. Evolution of the catalytic activity in Pt/sulfated zirconia catalysts: structure, composition, and catalytic properties of the catalyst precursor and the calcined catalyst / J. Manoli, C. Potvin, M. Muhler, U. Wild, G. Resofszki, T. Buchholz, Z. Paál // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 178. – № 1. – P. 338–351.
96. Iglesia, E. Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids / E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E. Baumgartner, W. E. Gates, G. D. Meitzner // *Studies in surface science and catalysis*. – 1996. – Vol. 101. – P. 533–542.
97. Iglesia, E. Isomerization of alkanes on sulfated zirconia: promotion by Pt and by adamantyl hydride transfer species / E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 144. – № 1. – P. 238–253.

98. Comelli, R. A. Hydroisomerization of n-hexane on Pt/SO₄/ZrO₂: effect of total and hydrogen partial pressure / R. A. Comelli, Z. R. Finelli, S. R. Vaudagna, N. S. Figoli // *Catalysis letters*. – 1997. – Vol. 45. – № 3-4. – P. 227–231.
99. Zhang, C. Platinum-sulfated-zirconia. Infrared study of adsorbed pyridine / C. Zhang, R. Miranda, B. H. Davis // *Catalysis letters*. – 1994. – Vol. 29. – № 3–4. – P. 349–359.
100. Drago, R. S. Acidity and reactivity of sulfated zirconia and metal-doped sulfated zirconia / R. S. Drago, N. Kob // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101. – № 17. – P. 3360–3364.
101. Ivanov, A. V. Study of alkane isomerization on superacidic catalysts on the basis of SO₄/ZrO₂ / A. V. Ivanov, T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, L. M. Kustov, P. Zeuthen // *Kinetics and catalysis*. – 1998. – Vol. 39. – № 3. – P. 367–377.
102. Xu, B. Q. Reduction of SO₄²⁻ ions in sulfated zirconia catalysts / B. Q. Xu, W. M. H. Sachtler // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 167. – № 1. – P. 224–233.
103. Ivanov, A. V. Diffuse-reflectance IR-spectroscopic study of the Pt/SO₄/ZrO₂ system / A. V. Ivanov, L. M. Kustov, T. V. Vasina, V. B. Kazanskii, P. Zeuthen // *Kinetics and catalysis*. – 1997. – Vol. 38. – № 3. – P. 403–410.
104. Le Van Mao, R. Thermal stability of the Pt bearing sulfate-promoted zirconia in the presence of hydrogen / R. Le Van Mao, S. Xiao, T. S. Le // *Catalysis letters*. – 1995. – Vol. 35. – № 1-2. – P. 107–118.
105. Dicko, A. Characterization of platinum on sulfated zirconia catalysts by temperature programmed reduction / A. Dicko, X. M. Song, A. Adnot, A. Sayari // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 150. – № 2. – P. 254–261.
106. Morterra, C. Platinum-promoted and unpromoted sulfated zirconia catalysts prepared by a one-step aerogel procedure: 1. Physico-chemical and morphological characterization / C. Morterra, G. Cerrato, S. Di Ciero, M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 165. – № 2. – P. 172–183.
107. Comelli, R. A. Pt/SO₄²⁻-ZrO₂: Characterization and influence of pretreatments on n-hexane isomerization / R. A. Comelli, S. A. Canavese, S. R. Vaudagna, N. S. Figoli // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 135. – № 2. – P. 287–299.
108. Appay, M. D. High-resolution electron microscopic, spectroscopic, and catalytic studies of intentionally sulfided Pt/ZrO₂-SO₄ catalysts / Appay M. D., Manoli J. M., Potvin C., Muhler M., Wild U., Pozdnyakova O., Paál, Z. // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 222. – № 2. – P. 419–428.
109. Shishido, T. State of platinum in zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ions / T. Shishido, T. Tanaka, H. Hattori // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 172. – № 1. – P. 24–33.

110. Vijay, S. A highly active and stable platinum-modified sulfated zirconia catalyst: Part 2. EXAFS studies of the effect of pretreatment on the state of platinum / S. Vijay, E. E. Wolf, J. T. Miller, A. J. Kropf // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 264. – №. 1. – P. 125–130.
111. Ivanov, A. V. Influence of support acidity on electronic state of platinum in oxide systems promoted by SO_4^{2-} anions / A. V. Ivanov, L. M. Kustov // *Russian chemical bulletin*. – 1998. – Vol. 47. – №. 6. – P. 1061–1066.
112. Demirci, Ü. B. From bifunctional site to metal–proton adduct site in alkane reforming reactions on sulphated-zirconia-supported Pt or Pd or Ir catalysts / Ü. B. Demirci, F. Garin // *Catalysis letters*. – 2001. – Vol. 76. – №. 1–2. – P. 45–51.
113. Bouchenafa-Saïb, N. Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/ γ -alumina / N. Bouchenafa-Saïb, R. Issaadi, P. Grange // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 259. – №. 1. – P. 9–15.
114. Demirci, Ü. B. Kinetic study of n-heptane conversion on palladium or iridium supported on sulphated zirconia / Ü. B. Demirci, F. Garin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 271. – №. 1. – P. 216–220.
115. Watanabe, K. Effect of metals on the catalytic activity of sulfated zirconia for light naphtha isomerization / K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, T. Kimura // *Catalysis surveys from Asia*. – 2005. – Vol. 9. – №. 1. – P. 17–24.
116. Watanabe, K. Simultaneous isomerization and desulfurization of sulfur-containing light naphtha over metal/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst / K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, T. Kimura // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 276. – №. 1. – P. 145–153.
117. Watanabe, K. Isomerization reactions with sulfur-containing pentane over Metal/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts / K. Watanabe, N. Oshio, T. Kawakami, T. Kimura // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 272. – №. 1. – P. 281–287.
118. Belskaya, O. B. Investigation of active metal species formation in Pd-promoted sulfated zirconia isomerization catalyst / O. B. Belskaya, I. G. Danilova, M. O. Kazakov, T. I. Gulyaeva, L. S. Kibis, A. I. Boronin, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. – 387. – P. 5–12
119. Urzhuntsev, G. A. Isomerization of n-butane over Pd– SO_4/ZrO_2 catalyst: Prospects for commercial application / Urzhuntsev G. A., Ovchinnikova E. V., Chumachenko V. A., Yashnik S. A., Zaikovskiy V. I., Echevsky G. V. // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 238. – P. 148–156.
120. Larsen, G. Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and n-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen / G. Larsen, E. Lotero,

R. D. Parra, L. M. Petkovic, H. S. Silva, S. Raghavan // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – Vol. 130. – №. 2. – P. 213–226.

121. Иванов, А. В. Исследование состояния палладия в системе Pd/SO₄²⁻/ZrO₂ методом ИК-спектроскопии диффузного отражения. / А. В. Иванов, Л. М. Кустов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1998. – №1. – С. 57–61.

122. Song, H. Effect of Pd content on the isomerization performance over Pd-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst / H. Song, N. Wang, H. Song, F. Li // *Research on Chemical Intermediates*. – 2016. – Vol. 42. – №. 2. – P. 951–962.

123. Song, H. Effect of Al Content on the Isomerization Performance of Solid Superacid Pd-S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃/ H. Song, N. Wang, H. Song, F. Li, Z. Jin // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 22. – №. 11. – P. 1226–1231.

124. Xu, B.-Q. Isomerization of n-Butane over Deuterated Sulfated Zirconia / B.-Q. Xu, W.M.H. Sachtler // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 165. – P. 231–240.

125. Sommer, J. Similarities and Differences in Activation of Small Alkanes by Liquid and Solid Strong Acids: An NMR, MS, and UV Spectroscopic Study / J. Sommer, A. Sassi, M. Hachoumy, R. Jost, A. Karlsson, P. Ahlberg // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 171. – P. 391–397.

126. Pieterse, J. A. Z. Mechanistic routes of low temperature alkane activation over zeolites / J. A. Z. Pieterse, K. Seshan, J. A. Lercher // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – Vol. 130. – P. 2567–2572.

127. Ahmad, R. Isomerization of n-butane and of n-pentane in the presence of sulfated zirconia: formation of surface deposits investigated by in situ UV-vis diffuse reflectance spectroscopy / R. Ahmad, J. Melsheimer, F. C. Jentoft, R. Schlögl // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 218. – P. 365–374.

128. Vasina, T. V. Hydroisomerization of C₆-C₁₄ n-alkanes over hybrid catalysts / T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, L. M. Kustov, J. I. Houzvicka // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 138. P. 93–100.

129. Kinger, G. n-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials / G. Kinger, D. Majda, H. Vinek // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 225. – P. 301–312.

130. Santiesteban, J. G. The Role of Platinum in Hexane Isomerization over Pt/FeO_y/WO_x/ZrO₂ / J. G. Santiesteban, D. C. Calabro, C. D. Chang, J. C. Vartuli, T. J. Fiebig, R. D. Bastian // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 202. – P. 25–33.

131. Tomishige, K. Effect of hydrogen on n-butane isomerization over Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ and Pt/SiO₂ + SO₄²⁻-ZrO₂ / K. Tomishige, A. Okabe, K. Fujimoto // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 194–195. – P. 383–393.

132. Hattori, H. Molecular Hydrogen-Originated Protonic Acid Site / H. Hattori // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – Vol. 138. – P. 3–12.
133. Demirci, Ü. B. Kinetic study of n-heptane conversion on sulfated zirconia-supported platinum catalyst: the metal–proton adduct is the active site / Ü. B. Demirci, F. Garin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – Vol. 188. – P. 233–243.
134. Hua, W. Alumina-doped Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization / W. Hua, J. Sommer // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 232. – P. 129–135.
135. Föttinger, K. In situ IR investigation of n-hexane isomerization over Pt containing sulfated zirconia / K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 266. – P. 195–202.
136. Satoh, N. Kinetic study of hydrogen adsorption on sulfated zirconia-supported platinum / N. Satoh, J.-i. Hayashi, H. Hattori // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 202. – P. 207–213.
137. Løften, T. Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals / T. Løften, E.A. Blekkan // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 299. – P. 250–257.
138. Furuta, S. The effect of electric type of platinum complex ion on the isomerization activity of Pt-loaded sulfated zirconia-alumina / S. Furuta // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 251. – P. 285–293.
139. Хаимова, Т. Г. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина / Т. Г. Хаимова, Д. А. Мхитарова // *Информационно-аналитический обзор*. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2005. – 80 с.
140. Мартин, Х. ЮОП Лимитед. Процесс изомеризации и катализаторы– ключевое решение для удовлетворения спроса на бензин / Х. Мартин // *7-я Конференция и выставка по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ*.
141. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.uor.com>.
142. Домерг, Б. Дальнейшее развитие технологии изомеризации парафинов / Б. Домерг, Л. Ватрипон // *Нефтепереработка и нефтехимия* – 2001. – № 4. – С. 15–27.
143. Домерг, Б. Передовые решения для процессов изомеризации парафинов парафинов / Б. Домерг, Л. Ватрипон // *Нефтепереработка и нефтехимия* – 2003. – № 7. – С. 3–9.
144. Турукалов, М. Полная изомеризация / М. Турукалов // *Нефтегазовая вертикаль*. – 2008. – № 16. – С. 22–28.
145. IFP Training. Isomerization of Light Gasoline // *ENSPM Formation Industry*, 2008.
146. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.neftchim.ru>.
147. Покровский, С. Новые зарубежные технологии нефтепереработки / С. Покровский // *Нефтегазовая вертикаль*. – 2002. – № 7. – С. 68–71.

148. Дуплякин, В. К. Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга / В. К. Дуплякин, А. С. Белый, Н. М. Островский, М. Д. Смоликов, Е. М. Чалганов, А. И. Низовский // Доклады Академии Наук СССР. Серия Химия. – 1989. – Т. 305. – № 3. – С. 648–652.
149. Белый, А. С. Научные основы приготовления и усовершенствования технологии производства катализаторов риформинга серии ПР / А. С. Белый // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 728–736.
150. Belyi, A. S. O₂-adsorption and (O₂-H₂)-titration on electron deficient platinum in reforming catalysts / A. S. Belyi, D. I. Kiryanov, M. D. Smolikov, E. V. Zatolokina, I. E. Udras, V. K. Duplyakin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 53. – №. 1. – P. 183–189.
151. Garvie, R.C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect / R.C. Garvie // Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69. – P. 1238–1243.
152. Skotak, M. Characterization and catalytic activity of differently pretreated Pd/Al₂O₃ catalysts: the role of acid sites and of palladium–alumina interactions / M. Skotak, Z. Karpiński, W. Juszczyk, J. Pielaszek, L. Kępiński, D. V. Kazachkin, J. L. d'Itri // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 227. – №. 1. – P. 11–25.
153. Bredikhin, M. N. IR spectra of CO adsorbed on metals: Comments on the paper “on the electronic competition effect upon CO adsorption on metals” by H.A.C.M. Hendrickx, C. des Bouvrie, and V. Ponc / M. N. Bredikhin, Y. A. Lokhov // Journal of Catalysis. – 1989. – Vol. 115. – № 2. – P. 601–604.
154. Wagner, C. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg. – Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division Press, Eden Prairie, 1979. – 190 p.
155. Naumkin, A. V. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 4.1 [Электронный ресурс] / A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell. – Режим доступа: <http://srdata.nist.gov/xps>.
156. Паукштис, Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, 1992. – 256 с.
157. Corma, A. Influence of Process Variables on the Continuous Alkylation of Isobutane with 2-Butene on Superacid Sulfated Zirconia Catalysts / A. Corma, A. Martinez, C. Martinez // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 149. – P. 52–60.
158. Yang, Y.C. The role of H₂ in n-butane isomerization over Al-promoted sulfated zirconia catalyst / Yang Y.C., Weng H.S. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – Vol. 304. – P. 65–70.

159. Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан. – Л.: Химия, 1985. – 192 с.
160. Белый, А. С. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, И. Е. Удрас // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 38–48.
161. Sadovskaya, E. M. Kinetics of oxygen exchange over CeO₂-ZrO₂ fluorite-based catalysts / E. M. Sadovskaya, Y. A. Ivanova, L. G. Pinaeva, G. Grasso, T. G. Kuznetsova, A. van Veen, V. A. Sadykov, C. Mirodatos // Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – P. 4498–4505.
162. Одзаки, А. Изотопные исследования гетерогенного анализа / А. Одзаки; Перевод с англ. В. С. Музыкантова и др.; Под ред. Г.К. Борескова. – М.: Атомиздат, 1979. – 232 с.
163. Muzykantov, V. S. Redistribution kinetics of isotope molecules due to reversible bimolecular reactions with several atomic channels / V. S. Muzykantov, A. A. Shestov // Reaction kinetics and catalysis letters. – 1987. – Vol. 33. – № 1. – P. 197–202.
164. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
165. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. Г. Линсен. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 648 с.
166. Блюменталь, У.Б. Химия циркония / У. Б. Блюменталь. – Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 345 с.
167. Кузнецов, П. Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций / П. Н. Кузнецов, В. П. Твердохлебов, Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, Д. А. Мельчаков, Н. Н. Довженко // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2011. – Т. 4. – № 4. – С. 438–452.
168. Bokhimi, X. Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium into Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia / X. Bokhimi, A. Morales, A. García-Ruiz, T.D. Xiao, H. Chen, P.R. Strutt // Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – Vol. 142. – P. 409–418.
169. Pyda, W. CaO-Containing Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Ca-TZP) / W. Pyda, K. Haberko // Ceramics International. – 1987. – Vol. 13. – P. 113–118.
170. Кузнецова, Л. И. Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, промотированного катионами марганца / Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, Ю. Л. Михлин, А. М. Жижаев, П. Н. Кузнецов // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 11. – С. 2125–2130.
171. Кузнецова, Л. И. Влияние промоторов на структуру и каталитические свойства вольфрамированного диоксида циркония в изомеризации н-гептана / Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 5. – С. 364–368.

172. Grau, J. M. Crystal phase dependent metal–support interactions in Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts for hydroconversion of n-alkanes / J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, F. C. Lovey, A. M. Condó, J. M. Parera // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 265. – P. 141–152.

173. López-Salinas, E. Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia / E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortéz, M. A. Cortés-Jácome, J. Navarrete, M. E. Llanos, A. Vázquez, H. Armendáriz, T. López // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 175. – P. 43–53.

174. Barton, D. G. Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide / D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 181. – P. 57–72.

175. Scheithauer, M. Characterization of WO_x/ZrO₂ by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis / M. Scheithauer, T.-K. Cheung, R. E. Jentoft, R. K. Grasselli, B. C. Gates, H. Knözinger // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 180. – P. 1–13.

176. López-Salinas, E. Thermal stability of 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia / E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortéz, I. Schifter, E. Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P. P. Lottici, D. Bersani // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 193. – P. 215–225.

177. Cortés-Jácome, M. A. Solid Solutions of WO₃ into Zirconia in WO₃–ZrO₂ Catalysts // M. A. Cortés-Jácome, J. A. Toledo-Antonio, H. Armendáriz, I. Hernández, X. Bokhimi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – Vol. 164. – P. 339–344.

178. Кузнецова, Л. И. Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами / Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, Л. А. Соловьев, Ю. Л. Михлин, Е. А. Паукштис, П. Н. Кузнецов // *Журнал Физической Химии*. – 2012. – Т. 86. – № 10. – С. 1719–1723.

179. Kaucký, D. Impact of Parent Zirconia Crystallinity/Amorphylicity on the n-heptane Isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂ Catalysts / D. Kaucký, P. Sazama, Z. Sobalík, J. Hidalgo, R. Černý, O. Bortnovský // *British Journal of Applied Science & Technology*. – 2015. – Vol. 10. – P. 1–15.

180. Kaucký, D. Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and n-heptane isomerization over Pt/WO₃–ZrO₂ / D. Kaucký, B. Wichterlová, J. Dedecek, Z. Sobalík, I. Jakubec // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 397. – P. 82–93.

181. Khurshid, M. n-Heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂: A kinetic study / M. Khurshid, S.S. Al-Khattaf // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 368. – P. 56–64.

182. Nie, Y. In₂O₃-doped Pt/WO₃/ZrO₂ as a novel efficient catalyst for hydroisomerization of n-heptane / Y. Nie, S. Shang, X. Xu, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 433-434. – P. 69–74.

183. Tu, X. The Promoting Effect of Ga_2O_3 on a $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ Catalyst for n-Heptane Isomerization / X. Tu, Y. Yue, J. Wang, D. Zhai, W. Hua, Z. Gao // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 30. – P. 378–380.

184. Кузнецова, Л. И. Каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, в реакции изомеризации н-гептана / Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 104–108.

185. Стайлз, Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы: Теория и практика / Э. Б. Стайлз. Пер. с англ. Л. А. Абрамовой, А. В. Кучерова; Под общ. ред. А. А. Слинкина. – М. : Химия, 1991. – 232 с.

186. Заводинский, В. Г. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония / В. Г. Заводинский, А. Н. Чибисов // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – № 2. – С. 343–347.

187. Comelli, R. A. Influence of ZrO_2 crystalline structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of SO_4^{2-} - ZrO_2 / R. A. Comelli, C. R. Vera, J. M. Parera // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 151. – № 1. – P. 96–101.

188. Srinivasan, R. The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia / R. Srinivasan, D. Taulbee, B. H. Davis // *Catalysis letters*. – 1991. – Vol. 9. – № 1–2. – P. 1–7.

189. Platero, E. E. FTIR studies on the acidity of sulfated zirconia prepared by thermolysis of zirconium sulfate / E. E. Platero, M. P. Mentrui, C. O. Arean, A. Zecchina // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 162. – № 2. – P. 268–276.

190. Platero, E. E. IR characterization of sulfated zirconia derived from zirconium sulfate / E. E. Platero, M. P. Mentrui // *Catalysis letters*. – 1994. – Vol. 30. – № 1–4. – P. 31–39.

191. Hwang, C.-C. Alumina-promoted sulfated mesoporous zirconia catalysts / C.-C. Hwang, C.-Y. Mou // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 13. – P. 5212–5221.

192. Das, S. K. Self-Assembled Mesoporous Zirconia and Sulfated Zirconia Nanoparticles Synthesized by Triblock Copolymer as Template / S. K. Das, M. K. Bhunia, A. K. Sinha, A. Bhaumik // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 20. – P. 8918–8923.

193. Ciesla, U. Highly ordered porous zirconias from surfactant-controlled syntheses: zirconium oxide-sulfate and zirconium oxo phosphate / U. Ciesla, M. Fröba, G. Stucky, F. Schüth // *Chemistry of materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 2. – P. 227–234.

194. Boskovic, G. Precursor affected properties of nanostructured sulfated zirconia: Morphological, textural and structural correlations / G. Boskovic, A. R. Zarubica, P. Putanov // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2007. – Vol. 9. – № 7. – P. 2251–2257.

195. Stojkovic, N. A comparative study of n-hexane isomerization over solid acids catalysts: Sulfated and phosphated zirconia / N. Stojkovic, M. Vasic, M. Marinkovic, M. Randjelovic, M.

Purenovic // *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. – 2012. – Vol. 18. – №. 2. – P. 209–220.

196. Kamoun, N. Effect the solvent evacuation mode on the catalytic properties of nickel-modified sulfated zirconia catalysts: n-hexane isomerization / N. Kamoun, M. K. Younes, A. Ghorbel, A. S. Mamede, A. Rives // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2014. – Vol. 111. – №. 1. – P. 199–213.

197. Zarubica, A. R. An impact of Re on Pt-Re/SO₄-ZrO₂ catalyst for n-hexane isomerization / A. R. Zarubica, P. Putanov, D. Kostic, G. Boskovic // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2010. – Vol. 12. – № 7. – P. 1573–1576.

198. Hino, M. Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of H₀ ≤ -16.04 / Hino M., Arata K // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1980. – Vol. 18. – P. 851–852.

199. Corma, A. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts / A. Corma, V. Fornes, M. I. Juan-Rajadell, J. M. Lopez Nieto // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – Vol. 116. – №. 1-2. – P. 151–163.

200. Sarzanini, C. Amount and nature of sulfates at the surface of sulfate-doped zirconia catalysts / C. Sarzanini, G. Saccherio, F. Pinna, M. Signoretto, G. Cerrato, C. Morterra // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – Vol. 5. – №. 2. – P. 353–360.

201. Parera, J. M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion / J. M. Parera // *Catalysis today*. – 1992. – Vol. 15. – №. 3-4. – P. 481–490.

202. Vera, C. R. Relation between the hydroxylation state of zirconia, the sulfate promotion method, and the catalytic activity of SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts / C. R. Vera, J. M. Parera // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 166. – №. 2. – P. 254–262.

203. Tran, M.-T. Influence of the calcination temperature on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia / M.-T. Tran, N. S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 171. – №. 2. – P. 207–217.

204. Fărcașiu, D. Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content, III. Effect of conditions of catalyst synthesis on physical properties and catalytic activity / D. Fărcașiu, J. Q. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 175. – №. 1–2. – P. 1–9.

205. Hahn, A. The role of the “glow phenomenon” in the preparation of sulfated zirconia catalysts / A. Hahn, R. E. Jentoft, T. Ressler, F. C. Jentoft // *Chemical Communications*. – 2001. – Vol. 6. – P. 537–538.

206. Hahn, A. H. P. Rapid genesis of active phase during calcination of promoted sulfated zirconia catalysts / A. H. P. Hahn, R. E. Jentoft, T. Ressler, G. Weinberg, R. Schlögl, F. C. Jentoft // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 236. – №. 2. – P. 324–334.

207. Morterra, C. Catalytic activity and some related spectral features of yttria-stabilised cubic sulfated zirconia / C. Morterra, G. Cerrato, G. Meligrana, M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul // *Catalysis letters*. – 2001. – Vol. 73. – №. 2–4. – P. 113–119.
208. Davis, B. Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst / B. H. Davis, R. A. Keogh, R. Srinivasan // *Catalysis today*. – 1994. – Vol. 20. – P. 219–256.
209. Arata, K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes / K. Arata // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 146. – №1. – P. 3–32.
210. Казаков, М. О. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄-ZrO₂-Al₂O₃ / М. О. Казаков, А. В. Лавренов, М. С. Михайлова, Н. А. Аллерт, Т. И. Гуляева, И. В. Муромцев, В. А. Дроздов, В. К. Дуплякин // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51. – №3. – С. 457–462.
211. Олейников, Н. Н. Исследование физико-химической природы метастабильности неравновесной тетрагональной фазы ZrO₂ / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева, И. В. Пентин // *Журнал неорганической химии*. – 2002. – № 5. – С. 754–764.
212. Ivanov, A. V. n-alkane isomerization on heteropolyacids 1. The influence of acid-base properties of alumina systems on the state of supported 12-tungstophosphoric heteropolyacid in Pt-containing catalysts and their activity in n-pentane isomerization / A. V. Ivanov, T. V. Vasina, O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, L. M. Kustov, J. I. Houz-vivcka // *Russian Chemical Bulletin*. – 2000. – Vol. 49. – № 10. – P. 1726–1731.
213. Шмачкова, В. П. Влияние содержания сульфатной серы и способа приготовления на каталитические свойства сульфатированного оксида циркония / В. П. Шмачкова, Н. С. Коцаренко // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43. – С. 595–600.
214. Кузнецов, П. Н. Каталитическая изомеризация алканов на анионмодифицированных формах диоксида циркония / П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т. 18. – № 3. – С. 299–311.
215. Sohn, J. R. Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds / J. R. Sohn, H. W. Kim // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1987. – Vol. 34. – P. 109–117.
216. Busto, M. Composite catalysts of Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ and Pt/WO₃-ZrO₂ for producing high octane isomerizate by isomerization-cracking of long paraffins / M. Busto, L. A. Dosso, C. R. Vera, J. M. Grau // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 104. – P. 128–135.
217. Di Gregorio, F. Activation and isomerization of hydrocarbons over WO₃/ZrO₂ catalysts. II. Influence of tungsten loading on catalytic activity: Mechanistic studies and correlation with surface reducibility and tungsten surface species / F. Di Gregorio, N. Keller, V. Keller // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 256. – № 2. – P. 159–171.
218. Song, Y. Q. Effect of the properties of hydrous zirconia prepared under various

hydrothermal conditions on the isomerization activity of Pt/WO₃-ZrO₂ / Y. Q. Song, C. L. Kang, Y. L. Feng, F. Liu, X. L. Zhou, J. A. Wang, L. Y. Xu // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 148. – № 1–2. – P. 63–69.

219. Song, Y. WO₃ microcrystallites: One of the crucial factors controlling the isomerization activity of Pt/WO₃-ZrO₂ / Y. Song, J. Zhang, X. Zhou, J.-A. Wang, L. Xu, Longya G. Yu // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 166. – № 1. – P. 67–72.

220. Hsu, C. Y. A highly active solid superacid catalyst for n-butane isomerization: a sulfated oxide containing iron, manganese and zirconium / C. Y. Hsu, R. Heimbuch, C. T. Armes, B. C. Gates // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* – 1992. – № 22. – P. 1645–1646.

221. Morterra, C. Isomerization of n-butane over Fe, Mn-promoted sulfated zirconia: catalytic activity and surface features of the catalyst / C. Morterra, G. Cerrato, S. Di Ciero, M. Signoretto, A. Minesso, F. Pinna, G. Strukul // *Catalysis Letters*. 1997. – Vol. 49. – № 1–2. – P. 25–34.

222. Муравьева, Г. П. Об особенностях формирования тетрагонального диоксида циркония в системе ZrO₂-Al₂O₃ / Г. П. Муравьева, А. В. Фионов, В. Лунина, А. О. Туракулова, Н. Н. Олейников, В. В. Лунин // *Доклады Академии наук*. – 2000. – Т. 371. – № 1. – С. 2–55.

223. Guevara-Franco, M. L. Study of n-hexane isomerization on mixed Al₂O₃-ZrO₂/SO₄ catalysts / M. L. Guevara-Franco, S. Robles-Andrade, R. Garcia-Alamila, G. Sandoval-Robles // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 65. – P. 137–141.

224. Song, Y. Effects of calcination temperature and water-washing treatment on n-hexane hydroisomerization behavior of Pt-promoted sulfated zirconia based catalysts / Y. Song, J. Tian, Y. Ye et al. // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 212. – P. 108–114.

225. Пат. 2176233 РФ. Способ изомеризации легких парафиновых углеводородов C₄-C₆ / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова (ОАО «НПП Нефтехим») ». – № 2000114606/04; заявл. 08.06.2000. – опубл. 27.11.2001.

226. Silva-Rodrigo, R. Studies of sulphated mixed oxides (ZrO₂-SO₄-La₂O₃) in the isomerization of n-hexane / R. Silva-Rodrigo, E. L. Cruz-Dominguez, F. E. Angel, J. Navarrete-Bolanos, R. Garcia-Alamilla, A. Olivas-Sarabia, J. A. Melo-Banda, L. C. Cruz-Netro, G. Zamora-Ramirez, A. Castillo-Mares // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 250. – P. 197–208.

227. Patel, A. Effect of the addition of Sn to zirconia on the acidic properties of the sulfated mixed oxide / A. Patel, G. Coudurier, N. Essayem, J. C. Vedrine // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1997. – Vol. 93. – № – P. 347–353.

228. Sakthivel, R. Synthesis, characterization, and catalytic activity of SO₄/Zr_xSn_xO₂ / R. Sakthivel, H. Prescott, J. Deutsch et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 253. – № 1. – P. 237–247.

229. Yurkova, L. L. Sulfated SnO₂ As a high-performance catalyst for alkene oligomerization /

L. L. Yurkova, S. A. Lermontov, V. P. Kazachenko, V. K. Ivanov, A. S. Lermontov, A. E. Baranchikov, L. P. Vasil'eva // *Inorganic Materials*. – 2012. – Vol. 48. – P. 1012–1019.

230. Yu, F. Synthesis of well-ordered $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ materials in bi-acid system / F. Yu, M. Guo, X. Wang et al. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2013. – Vol. 41. – № 4. P. 456–461.

231. Yu, G. X. Re_2O_3 -promoted $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in n-hexane hydroisomerization / G. X. Yu, D. L. Lin, Y. Hu, X. L. Zhou, C. L. Li, L. F. Chen, J. A. Wang, // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 166. – № 1. – P. 84–90.

232. Ivanov, A. V. Investigation of the state of palladium in the $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ system by diffuse-reflectance IR spectroscopy / A. V. Ivanov, L. M. Kustov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1998. – Vol. 47. – № 1. – P. 55–59.

233. Смоликов, М. Д. Исследование изомеризации н гексана на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства / М. Д. Смоликов, К. В. Казанцев, Е. В. Затолокина, Д. И.Кирьянов, Е. А. Паукштис, А. С. Белый // *Кинетика и катализ*. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608–618.

234. Смоликов, М. Д. Изомеризация н-гексана на бифункциональных $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ катализаторах / М. Д. Смоликов, О. В. Джикия, Е. В. Затолокина, Д. И.Кирьянов, А. С. Белый // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49. –№ 6. – С. 488–495.

235. Guo, C. Alkylation of isobutane with butenes over silica-supported SO_4ZrO_2 / C. Guo, Z. Yu, Z. Qian, J. Huang, Y. Xu // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1993. – Vol. 90. – P.543–548.

236. Saravanan, K. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst / K. Saravanan, B. Tyagi, Ram S. Shukla, H. C. Bajaj // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 172–173. – P. 108–115.

237. Prescott, H. A. Supported sulfated zirconia catalysts and their properties / H. A. Prescott, M. Wloka, E. Kemnitz // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2004. – Vol. 223. – № 1–2. – P.67–74.

238. Paukshtis, E. A. Interaction of hydrogen and n-pentane with sulfated zirconia / E. A. Paukshtis, N. S. Kotsarenko, V. P. Shmachkova // *Catalysis Letters*. – 2000. – Vol. 69. – P. 189.

239. Tailleur, R. Role of Pt on $\text{PtGaZr}/\text{SiO}_2$ catalyst in light naphtha isomerization / R. G. Tailleur, J. B. Platin // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 255. – № 1. – P. 79–93.

240. Xu, X. Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas I. Hydrothermal synthesis of Zr-MCM-41-type materials / Xu, X. J-m. Basset // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – Vol. 42. – P. 269–276.

241. Hua, W. Acidity enhancement of SBA mesoporous molecular sieve by modification with $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ / W. Hua, Y. Yue, Z. Gao // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol.

170. – № 1–2. – P. 195–202.

242. Wang, W. n-Pentane isomerization over promoted SZ/MCM-41 catalysts / W. Wang, J.-H. Wang, C.-L. Chen et al. // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 97. – № 4. – P. 307–313.

243. Ghedini, E. Gas and liquid phase reactions on MCM-41/SZ catalysts / Ghedini, E. Signoretto, M. Pinna, F. Cerrato, G. Morterra, C. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – Vol. 67. – № 1–2. – P. 24–33.

244. Breda, A. Acylation of veratrole over promoted SZ/MCM-41 catalysts: Influence of metal promotion / A. Breda, M. Signoretto, Ghedini, E. Pinna, G. Cruciani // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 308. – P. 216–222.

245. Kucherov, A. V. Distribution and properties of catalytically active Cu^{2+} sites in mesoporous MCM-41 modified with Al, Zr, or W ions / A. V. Kucherov, A. V. Ivanov, T. N. Kucheroва, A. N. Shigapov // *Kinetics and Catalysis*. – 2006. – Vol. 47. – № 6. – P. 881–890.

246. Akkari, R. Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio / R. Akkari, A. Ghorbel, N. Essayem, F. Figueras // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 328. – № 1. P. 43–51.

247. Wang, J. H. Characterizations of aluminum-promoted sulfated zirconia on mesoporous MCM-41 silica: Butane isomerization / J. H. Wang, C. Y. Mou // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 110. № 2–3. – P. 260–270.

248. Ye, F. n-Hexane isomerization over copper oxide-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica / F. Ye, Z. Dong, H. Zhang // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10. – № 15. – P. 2056–2059.

249. Goscianska, J. Meso-macroporous zirconia modified with niobia as support for platinum – Acidic and basic properties / J. Goscianska, M. Ziolek, E. Gibson, M. Daturi // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 152. – № 1–4. – P. 33–41.

250. Li, R. One-pot synthesis of superacid catalytic material $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ with thermostable well-ordered mesoporous structure / R. Li, F. Yu, F. Li et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182. – № 5. – P. 991–994.

251. Pat. 6204424 (US). Acidic mesoporous catalyst / G. D. Yadav, M. S. Krishnan, N. S. Doshi, A. A. Pujari, M. S. M. M. Rahuman (Secretary department of science and technology). – 1999.

252. Kanazhevskii, V. V. Structure of zirconium complexes in aqueous solutions / V. V. Kanazhevskii, B. N. Novgorodov, V. P. Shmachkova, N. S. Kotsarenko, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey // *Mendeleev Communications*. – 2001. – Vol. 11. – № 6. – P. 211–212.

253. Naito, S. Marked Support Effect of Dispersed ZrO_2 Catalysts in Propene-Deuterium Addition and Exchange Reaction / S. Naito, M. Tanimoto, M. Soma, Y. Udagawa // *Studies in Surface*

Science and Catalysis. – 1993. – Vol. 75. – P. 2043–2046.

254. Ruppert, A. Pt/ZrO₂/TiO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Tuning the SMSI effect for optimum performance / A. Ruppert, T. Paryjczak // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 320. – P. 80–90.

255. Yamaguchi, T. Surface properties of ZrO₂ dispersed on SiO₂ / T. Yamaguchi, T. Morita, T.M. Salama, K. Tanabe // Catalysis Letters. – 1990. – Vol. 4. – P. 1–6.

256. Dang, Z. Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction / Z. Dang, B. G. Anderson, Y. Amenomiya, B. A. Morrow // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – P.14437–14443.

257. Grau, J. M. Alternatives for a better performance of Pt in SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for n-octane hydroisomerization-cracking. Selective adsorption of Pt over composites of SO₄²⁻/ZrO₂ mixed or supported onto Al₂O₃ and SiO₂ / J. M. Grau, C. R. Vera, J. M. Parera, // Applied Catalysis A: General. – 1998. – Vol. 172. – № 2. – P.311–326.

258. Vera, C. Preparation of supported SO₄²⁻-ZrO₂ for isomerization of n-butane / C. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. Parera // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 118. – P. 369–376.

259. Meijers, A. C. Q. M. Preparation of zirconium oxide on silica and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, temperature programmed oxidation and infra-red spectroscopy / A. C. Q. M. Meijers, A. M. de Jong, L. M. P. van Gruijthuijsen, J. W. Niemantsverdriet // Applied Catalysis A: General. – 1991. – Vol. 70. – № 1. – P. 53.

260. Eshelman, L. M. Preparation of ZrO₂ on flat, conducting SiO₂/Si(100) model supports by wet chemical techniques; X-ray photoelectron spectroscopy and Auger depth profiling / L. M. Eshelman // Catalysis Letters. – 1991. – Vol. 10. – P. 201.

261. Marquez-Alvarez, C. Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers / C. Marquez-Alvarez, J. L. G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos // Journal Colloid Interface Sci. – 1993. – Vol. 159. – P. 454.

262. Damyanova, S. Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers / S. Damyanova // Journal of Catalysis. – 1997. – Vol. 168. – № 2. – P.421–430.

263. Pat. PCT/US1996/018436. Supported solid superacid catalysts and method for making them / V. R. Pradhan, J. Hu (Hydrocarbon Technologies, Inc.). – № CA19962238034 19961118. – 1997.

264. Pat. 5113034 (US). Dimerization catalyst and process therefor / S. L. Soled, N. C. Dispenziere, R. Y. Saleh, S. Miseo, 1992.

265. Канажевский, В. В. Сравнение строения комплексов соединений циркония в растворах со строением наночастиц сульфатированного оксида циркония: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Канажевский Владислав Вацлавович. – Новосибирск, 2006 – 129 с.
266. Srinivasan, R. Sulfated Zirconia Catalysts Characterization by TGA/DTA Mass Spectrometry / R. Srinivasan, R. A. Keogh, D. R. Milburn, V. H. Davis // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 153. – P.123–130.
267. Лавренов, А. В. Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах / А. В. Лавренов, Е. А. Перелевский, В. П. Финевич, В. И. Зайковский, Е. А. Паукштис, В. К. Дуплякин, Б. С. Бальжинимаев // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – Т. 76. – №4. – С. 570–578.
268. Никольский, Б.П. Справочник химика Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Б.П. Никольский. - Ленинград: Химия, 1971. – 1167 с.
269. Triwahyono, S. The Effect of Sulfate Ion on the Isomerization of n-Butane to iso-Butane / S. Triwahyono, Z. Abdullah, A. A. Jalil // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2006. – Vol. 15. – № 4. – P. 247–252.
270. Alhassan, F. H. The effect of sulfate contents on the surface properties of iron–manganese doped sulfated zirconia catalysts / F. H. Alhassan, U. Rashid, M. S. Al-Qubaisi, A. Rasedee, Y. H. Taufiq-Yap // *Powder Technology*. – 2014. – Vol. 253. – P. 809–813.
271. Palmer, R. E. Consider options to lower benzene levels in gasoline. New regulations further limit this aromatic from the refinery blending pool / R. E. Palmer, S. H. Kao, C. Tong, D. R. Shipman // *Hydrocarbon Processing*. – 2008. – Vol. 87 – P. 55–66.
272. Боруцкий, П. Н. Процессы изомеризации углеводородов (к 90-летию со дня рождения Н.Р. Бурсиан) / П. Н. Боруцкий // *Катализ в промышленности*. – 2009. – № 2. – С. 65–77.
273. Aboul-Gheit, A. K. Hydroconversion and diffusion of n-heptane on mordenite catalysts / A. K. Aboul-Gheit, M. F. Menoufy, A. K. El-Morsi, S. M. Abdel-Hamid // *Zeolites*. – 1987. – Vol. 7. – P. 353–359.
274. Valyon, J. The hydroconversion of n-heptane over reduced and oxidized Pt/H-zeolite catalysts / J. Valyon, J. Engelhardt, F. Lonyi, Z. Sándor // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1999. – Vol. 125. – P. 375–382.
275. Hanafi, S. A. Catalytic performance of dealuminated H-Y zeolite supported bimetallic nanocatalysts in Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane / S. A. Hanafi, H. M. Gobara, M. S. Elmelawy, S. A. Abo-El-Enein, A. A. Alkahlawy // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2014. – Vol. 23. –P. 119–133.

276. Lugstein, A. Hydroconversion of n-heptane over bifunctional HZSM5 zeolites influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity / A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 166. – P. 29–38.
277. Campelo, J. M. Comparison of the activity and selectivity of Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 in n-hexane and n-heptane hydroconversion / J. M. Campelo, F. Lafont, J. M. Marinás // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. Vol. 152. – P. 53–62.
278. Matsuda, T. H₂-reduced Pt/MoO₃ as a selective catalyst for heptane isomerization / T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi // *Catalysis Today*. – 2003. –Vol. 81. – P. 31–42.
279. Miyaji, A. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds / A. Miyaji, T. Okuhara // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 81. – P. 43–49.
280. Пат. 2408659 РФ. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C₇–C₈ парафиновые углеводороды / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова (ОАО «НПП Нефтехим»). – 2009127923/04А; заявл. 20.07.2009. – опубл. 10.01.2011.
281. Пат. 2486005 РФ. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций / П. Н. Кузнецов, А. В. Казбанова, В. П. Твердохлебов, Л. И. Кузнецова (Сибирский Федеральный университет). – 2012103805/04А; заявл. 03.02.2012. – опубл. 27.06.2013.
282. Жоров, Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
283. Pope, T. D. A study of catalyst formulations for isomerization of C₇ hydrocarbons / T. D. Pope, J. F. Kriz, M. Stanciulescu, J. Monnier // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 233. – P. 45–62.
284. Chao, K. Skeletal Isomerization of n-Butane on Zeolites and Sulfated Zirconium Oxide Promoted by Platinum: Effect of Reaction Pressure / K. Chao, H. Wu, L. Leu // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 157. – P. 289–293.
285. Olah, G. A. Chemistry in Super Acids. I. Hydrogen Exchange and Polycondensation of Methane and Alkanes in FSO₃H–SbF₅ («Magic Acid») Solution. Protonation of Alkanes and the Intermediacy of CH₅⁺ and Related Hydrocarbon Ions. The High Chemical Reactivity of «Paraffins» in Ionic Solution Reactions / G. A. Olah, R. H. Schlosberg // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – Vol. 90. – P. 2726–2727.
286. Беренблум, А. С. Скелетная изомеризация гептанов в присутствии суперкислотных катализаторов различной природы / А. С. Беренблум, Е. А. Кацман, В. Я. Данюшевский, Б. П. Крымов // *Вестник МИТХТ*. – 2011. – Т. 6. – № 3. – С. 40–43.
287. Петров, А. А. Каталитическая изомеризация углеводородов / А. А. Петров. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 214 с.

288. Carvill, B. T. Increased Catalytic Activity Caused by Local Destruction of Linear Zeolite Channels: Effect of Reduction Temperature on Heptane Conversion over Platinum Supported in H-Mordenite / B. T. Carvill, B. A. Lerner, B. J. Adelman, D. C. Tomczak, W. M. H. Sachtler // *Journal of Catalysis*. – 1993. – Vol. 144. – P. 1–8.

289. Teh, L. P. Synergic role of platinum (Pt) and molybdenum trioxide (MoO₃) promoted HBEA zeolite towards n-heptane isomerization // L. P. Teh, H. D. Setiabudi, S. M. Sidik, N. H. R. Annuar, A. A. Jalil // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. Vol. 263. – 124406: 1–15.

290. Gao, L. Beta-MCM-41 micro-mesoporous catalysts in the hydroisomerization of n-heptane: Definition of an indexed isomerization factor as a performance descriptor / L. Gao, Z. Shi, U. J. Etim, P. Wu, D. Han, W. Xing, S. Mintova, P. Bai, Z. Yan // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 277. – P. 17–28.

291. Gao, L. Superior catalytic performance of micro-mesoporous Beta-SBA-15 composite with a high indexed isomerization factor in hydroisomerization of n-heptane / L. Gao, Z. Shi, U. J. Etim, P. Wu, W. Xing, I. Zhang, P. Bai, Z. Yan // *Fuel*. – 2019. – Vol. 252. – P. 653–665.

292. Peyrovi, M. H. Catalytic performance of micro-mesoporous materials as the supports for Pt catalysts in n-heptane isomerization / M. H. Peyrovi, N. Parsafard, H. R. Anajafi // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – Vol. 713. – P. 32–38.

293. Saxena, S. K. Porosity and acidity patterns of steam treated BEA zeolite material for enhanced catalytic isomerization of naphtha / S. K. Saxena, N. Viswanadham, M. O. Garg // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20. – P. 3875–3883.

294. Talebi, G. Synthesis and activity measurement of the some bifunctional platinum loaded Beta zeolite catalysts for n-heptane hydroisomerization / G. Talebi, M. Sohrabi, S. J. Royaei, R. L. Keiski, M. Huuhtanen, H. Imamverdzadeh // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2008. – Vol. 14. – P. 614–621.

295. Liu, P. Pt catalysts supported on β zeolite ion-exchanged with Cr(III) for hydroisomerization of n-heptane / P. Liu, X. Zhang, Y. Yao, J. Wang // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 371. – P. 142–147.

296. Kondo, J. N. In situ infrared study of n-heptane isomerization over Pt/H-beta zeolites / J. N. Kondo, S. Yang, Q. Zhu, S. Inagaki, K. Domen // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 248. – P. 53–59.

297. Saberi, M. A. Effect of Zn loading of the Pt-Zn-HY trifunctional catalysts on the hydroisomerization of n-heptane / M. A. Saberi, R. Le Van Mao, M. Martin, A. W. H. Mak // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 214. – P. 229–236.

298. Jiménez, C. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts / C. Jiménez, F. J. Romero, R. Roldán, J. M. Marinas, J. P. Gómez // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 249. – P. 175–185.

299. Chai, Z. Effect of ethanol on the isomerization of n-heptane over Pt/SAPO-11 and Pt/ZSM-22 catalysts / Z. Chai, E. Lü, H. Zhang, J. Ren // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2014. – Vol. 42. – P. 207–211.
300. Parlitz, B. Isomerization of n-Heptane over Pd-Loaded Silico-Alumo-Phosphate Molecular Sieves / B. Parlitz, E. Schreier, H.-L. Zubowa, R. Eckelt, E. Lieske, G. Lischke, R. Fricke // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 155. – P. 1–11.
301. Yang, Y.-C. Al-promoted Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ with low sulfate content for n-heptane isomerization / Y.-C. Yang, H.-S. Weng // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 384. – P. 94–100.
302. Xu, X. Enhanced catalytic performance over Fe₂O₃-doped Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ in n-heptane hydroisomerization / X. Xu, T. Liu, P. Xie, Y. Yue, C. Miao, W. Hua, Z. Gao // *Catalysis Communications*. – 2014. Vol. 54. – P. 77–80.
303. Corma, A. Discovery of new paraffin isomerization catalysts based on SO₄²⁻/ZrO₂ and WO_x/ZrO₂ applying combinatorial techniques / A. Corma, J. M. Serra, A. Chica // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 81. – P. 495–506.
304. Ohno, T. Heptane isomerization over molybdenum oxides obtained by H₂ reduction of H_xMoO₃ with different hydrogen contents / T. Ohno, Z. Li, N. Sakai, H. Sakagami, N. Takahashi, T. Matsuda // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 389. – P. 52–59.
305. York, A. P. E. Molybdenum oxycarbide hydrocarbon isomerization catalysts: cleaner fuels for the future / A. P. E. York, C. Pham-Huu, P. Del Gallo, M. J. Ledoux // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 35. – P. 51–57.
306. Al-Kandari, H. Large scale hydroisomerization reactions of n-heptane on partially reduced MoO₃/TiO₂ / H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, A. Katrib // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 361. – P. 81–85.
307. Matsuda, T. Effects of the amount of MoO₃ on the catalytic properties of H₂-reduced Pt/MoO₃-SiO₂ for heptane isomerization / T. Matsuda, T. Ohno, Y. Hiramatsu, Z. Li, H. Sakagami, N. Takahashi // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 362. – P. 40–46.
308. Del Gallo, P. Effect of the total activation pressure on the structural and catalytic performance of the SiC supported MoO₃-carbon-modified catalyst for the n-heptane isomerization / P. Del Gallo, C. Pham-Huu, C. Bouchy, C. Estournes, M. J. Ledoux // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 156. – P. 131–149.
309. Ledoux, M. J. Molybdenum oxycarbide isomerization catalysts for cleaner fuel production / M. J. Ledoux, P. Del Gallo, C. Pham-Huu, A. P. E. York // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27. – P. 145–150.

310. Pham-Huu, C. n-Hexane and n-heptane isomerization at atmospheric and medium pressure on MoO₃-carbon-modified supported on SiC and γ -Al₂O₃ / C. Pham-Huu, P. Del Gallo, E. Peschiera, M.J., M.J. Ledoux // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – Vol. 132. – P. 77–96.
311. Ruslan, N. N. IR study of active sites for n-heptane isomerization over MoO₃-ZrO₂ / N. N. Ruslan, N. A. Fadzilillah, A. H. Karim, A. A. Jalil, S. Triwahyono // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 406. – P. 102–112.
312. Triwahyono, S. C₅-C₇ linear alkane hydroisomerization over MoO₃-ZrO₂ and Pt/MoO₃-ZrO₂ catalysts / S. Triwahyono, A. A. Jalil, N. N. Ruslan, H. D. Setiabudi, N. H. N. Kamarudin // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 303. – P. 50–59.
313. Wang, X. n-Heptane isomerization over mesoporous MoO_x and Ni-MoO_x catalysts / X. Wang, C. Li, Y. Wang, T.-X. Cai // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 135–140.
314. De la Fuente, N. Skeletal isomerization of n-heptane with highly selective Pt/H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 trifunctional catalysts / N. De la Fuente, J. A. Wang, L. F. Chen, J. González, J. Salmones, J. L. Contreras, J. Navarrete // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 102. P. 93–97.
315. Miyaji, A. Skeletal isomerization of n-heptane over Pd-H₄SiW₁₂O₄₀ supported on SiO₂: comparative study with typical bifunctional catalysts / A. Miyaji, R. Ohnishi, T. Okuhara // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 262. – P. 143–148.
316. Sugii, T. Acidity-attenuated heteropolyacid catalysts: Acidity measurement using benzonitrile-TPD and catalytic performance in the skeletal isomerization of n-heptane / T. Sugii, R. Ohnishi, J. Zhang, A. Miyaji, Y. Kamiya, T. Okuhara // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 116. – P. 179–183.
317. Wang, J.A. Hydroisomerization of n-heptane on the Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts / J.A. Wang, X.L. Zhou, L.F. Chen, L.E. Noreña, G.X. Yu, C.L. Li // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – Vol. 299. – P. 68–76.
318. Pérez-Romo, P. Phosphorus-Doped Tungsten Oxynitrides: Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior in Propene Hydrogenation and n-Heptane Isomerization / P. Pérez-Romo, C. Potvin, J.-M. Manoli, G. Djéga-Mariadassou // *Journal of Catalysis*. – 2002. – Vol. 205. – P. 191–198.
319. Костенко, А. В. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» / А. В. Костенко, М. М. Гоев, Е. В. Феркель, Л. И. Соловых, А. Н. Шакун, М. Л. Федорова // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2006. – № 2. – С. 58–59.
320. Boyse, R. A. Study of tungsten oxide and sulfate interactions on doubly-doped zirconia aerogels / R. A. Boyse, E. I. Ko // *Catalysis Letters*. – 1997. – Vol. 49. – P. 17–23.
321. Hernández-Pichardo, M. L. Influence of the incorporation of Fe and Mn on the nanostructure and reactivity of catalysts based on tungstated zirconia / M. L. Hernández-Pichardo, P.

Del Angel, J. A. Montoya-de la Fuente / M. L. Hernández-Pichardo, P. Del Angel, J. A. Montoya-de la Fuente // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 360. – P. 72–77.

322. Cortés-Jácome, M. A. Influence of Synthesis Methods on Tungsten Dispersion, Structural Deformation, and Surface Acidity in Binary $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ System / M. A. Cortés-Jácome, J. A. Toledo, C. Angeles-Chavez // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 22730–22739.

323. Cortés-Jácome, M. A. Generation of $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia / M. A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – P. 2663–2673.

324. Cortés-Jácome, M. A. Migration and oxidation of tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts / M. A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, E. López-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J. A. Toledo // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 318. – P. 178–189.

325. Angeles-Chavez, C. Structural evolution of WO_3 nanoclusters on ZrO_2 / C. Angeles-Chavez, M. A. Cortés-Jácome, E. Torres-Garcia, J. A. Toledo-Antonio // *Journal of Materials Research*. – 2006. – Vol. 21. – P. 807–810.

326. Santiesteban, J. G. Influence of the Preparative Method on the Activity of Highly Acidic WO_x/ZrO_2 and the Relative Acid Activity Compared with Zeolites / J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C.D. Chang // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 168. – P. 431–441.

327. Arribas, M. A. Activity, Selectivity, and Sulfur Resistance of $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ and Pt/Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene / M. A. Arribas, F. Márquez, A. Martínez // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 190. – P. 309–319.

328. Barton, D. G. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures / D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 630–640.

329. Busto, M. $\text{Pt-Pd}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts for isomerization-cracking of long paraffins / M. Busto, V. M. Benítez, C. R. Vera, J. M. Grau, J. C. Yori // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 347. – P. 117–125.

330. Galano, A. A combined theoretical–experimental study on the acidity of $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ systems / A. Galano, G. Rodriguez-Gattorno, E. Torres-García // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 10. – P. 4181–4188.

331. Boyse, R. A. Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and Its Relationship to Acidic Properties / R. A. Boyse, E. I. Ko // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 171. – P. 191–207.

332. Karim, A. H. WO_3 monolayer loaded on ZrO_2 : Property–activity relationship in n-butane isomerization evidenced by hydrogen adsorption and IR studies / A. H. Karim, S. Triwahyono, A. A. Jalil, H. Hattori // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 433–434. – P. 49–57.

333. Song, K. Preparation and characterization of WO_x/ZrO_2 nanosized catalysts with high WO_x dispersion threshold and acidity / K. Song, H. Zhang, Y. Zhang, Y. Tang, K. Tang // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 299. – P. 119–128.
334. Angeles-Chavez, C. Structural characterization by HRTEM of WO_x nanocluster obtained from W-ZrO_2 solid solution / C. Angeles-Chavez, M. A. Cortes-Jacome, J. A. Toledo-Antonio // *Microscopy and Microanalysis*. – 2005. – Vol. 11. – P. 1966–1967.
335. Zhou, W. Identification of active Zr-WO_x clusters on a ZrO_2 support for solid acid catalysts / W. Zhou, E.I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, C. J. Kiely // *Nature Chemistry*. – 2009. – Vol. 1. – P. 722–728.
336. Di Gregorio, F. Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies / F. Di Gregorio, V. Keller // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 225. – P. 45–55.
337. Triwahyono, S. IR study of acid sites on $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ / S. Triwahyono, T. Yamada, H. Hattori // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 250. – P. 75–81.
338. Брей, В. В. Суперкислоты на основе диоксида циркония / В. В. Брей // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 156–165.
339. Macht, J. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains / J. Macht, C. D. Baertsch, M. May-Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 227. – P. 479–491.
340. Брек, Д.В. Цеолитовые молекулярные сита / Д. В. Брек. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
341. Akhmedov, V. M. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes / V. M. Akhmedov, S. H. Al-Khowaiter // *Catalysis Reviews*. – 2007. – Vol. 49. – P. 33–139.
342. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts / A. Corma // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 216. – P. 298–312.
343. Guisnet, M. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on PtH zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites / M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot // *Catalysis Today*. – 1987. – Vol. 1. – P. 415–433.
344. Михайлов, М. Н. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах / М. Н. Михайлов, И. В. Мишин, Л. М. Кустов, А. Ю. Стахеев // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 56–61.
345. Hattori, H. Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications / H. Hattori, Y. Ono // Pan Stanford Publishing, 2015. – 493 p.

346. Vaudagna, S. R. Platinum supported $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$: Effect of calcination temperature and tungsten loading / S. R. Vaudagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, N. S. Fígoli // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 168. – P. 93–111.
347. Barrio, V. L. Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica-alumina supported bimetallic systems / V. L. Barrio, P. L. Arias, J. F. Cambra, M. B. Güemez, B. Pawelec, J. L. G. Fierro // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – P. 501–509.
348. Melada, S. Direct synthesis of hydrogen peroxide on zirconia-supported catalysts under mild conditions / S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 239. – P. 422–430.
349. Larsen, G. Tungsta and Platinum-Tungsta Supported on Zirconia Catalysts for Alkane Isomerization / G. Larsen, E. Lotero, R. D. Parra // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1996. – Vol. 101. – P. 543–551.
350. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1995. – 304 с.
351. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
352. Ivanov, A.V. The state of metals in the supported bimetallic Pt-Pd/ SO_4/ZrO_2 system / A.V. Ivanov, A.Y. Stakheev, L.M. Kustov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – Vol. 48. – № 7. P. – 1255–1260.
353. Ivanov, A. V. State of metals in the supported bimetallic Pt-Pd/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ system / A. V. Ivanov, A. Y. Stakheev, L. M. Kustov // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – Vol. 130. – P. 263–268.
354. OPEC World Oil Outlook. – 2013. – P. 180.
355. Speth, R., Economic and Environmental Benefits of Higher-Octane Gasoline / R. Speth, E. W. Chow, R. Malina, S. R. H. Barrett, J. B. Heywood, W. H. Green // *Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 48. – № 12. – P. 6561–6568.
356. PIRA Energy Group – World Refinery Database, Capacity Data. – 2010.
357. Poparad, A. Reforming Solutions for Improved Profits in an Up-Down World / A. Poparad, B. Ellis, B. Glover, S. Metro // *NPRA Annual Meeting, Texas, USA*. – 2011. – P. 491–524.
358. Гуляев, В. А. Промышленные установки каталитического риформинга / В. А. Гуляев, Г. А. Ластовкин, Е. М. Ратнер, Е. И. Тарабрина. – Л: Химия, 1984. – 232 с.
359. Жарков, Б. Б. Разработка процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / Б.Б. Жарков, Р.Н. Шапиро, Ю.Л. Краев, А.П. Федоров // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1999. – № 8. – С. 4–8.

360. Пат. 2560152 РФ. Способ приготовления катализатора для риформинга бензиновых фракций / А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, И.Е. Удрас, Е.В. Затолокина (ОАО НК «Роснефть»). – № 2014114652/04; заявл.15.04.2014. – опубл. 20.08.2015.

361. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.axens.net>.

362. Кирьянов, Д. И. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР / Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, Д. В. Голинский, Е. А. Белопухов, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1–2. – С. 12–23.

363. Moroz, E. M. Effect of Structural Defects in Alumina Supports on the Formation and Catalytic Properties of the Active Component of Reforming Catalysts / E. M. Moroz, D. A. Zyuzin, V. Yu. Tregubenko, I. E. Udras, A. S. Belyi, V. A. Likhobolov // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – Vol. 110. – № 2. – P. 459–470.

364. Трегубенко, В. Ю. Изучение влияния условий приготовления γ -оксида алюминия в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства / В. Ю. Трегубенко, И. Е. Удрас, В. А. Дроздов, А. С. Белый // Журнал физической химии. – 2009. – Т.83. – №12. – С. 2238–2243.

365. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.olkat.ru>.

366. Пат. 2177826 РФ. Способ приготовления платинорениевого катализатора для риформинга бензиновых фракций / Г. Л. Рабинович, Б. Б. Жарков (ОАО «ВНИИНефтехим»). – № 2000131749/04; заявл. 18.12.2000. – опубл. 10.01.2002.

367. Пат. 2224593 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / Г. Л. Рабинович, Б. Б. Жарков, О. Б. Тишкина (ООО «Еврохим - СПб – Трейдинг»). – № 2002121807/04; заявл. 07.08.2002. – опубл. 27.02.2004.

368. Ластовкин, Г.А. Совместные работы ЗАО «Промышленные катализаторы» и ОАО «ВНИИНефтехим» / Г. А. Ластовкин, Б. Б. Жарков, Г. Л. Рабинович, С. А. Сергиенко, А. Н. Кашеев, Н. С. Минаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 4. – С. 22–25.

369. Пат. 2010600 РФ. Способ приготовления полиметаллического катализатора риформинга бензиновых фракций / Д. К. Крачилов, Т. М. Клименко, Б. В. Красий, Л. А. Сайко, И. И. Сорокин, А. Ф. Бабилов, Ю. Н. Бубнов (ЗАО "Олкат"). – № 5055609/04. – заявл. 15.07.1992. – опубл. 15.04.1994.

370. Пат. 2010601 РФ. Способ приготовления катализатора риформинга бензиновых фракций / Б. В. Красий, И. И. Сорокин, Д. К. Крачилов, В. А. Чистякова, Ю. Н. Зеленцов, М. А. Порублев, Д. В. Шекера, А. Ф. Бабилов (ЗАО "Олкат"). – № 5064601/04; заявл. 22.09.1992. – опубл. 15.04.1994.

371. Пат. 2058189 РФ. Способ приготовления платиносодержащего катализатора для риформинга бензиновых фракций / Г. Н. Маслянский, Б. В. Красий, И. И. Сорокин, Г. Л. Рабинович, Ю. И. Емельянов, Б. Б. Жарков (ЗАО "Олкат"). – № 94011403/04; заявл. 01.04.1994. – опубл. 20.04.1996.

372. Марышев, В. Б. Современные отечественные катализаторы риформинга бензиновых фракций / В. Б. Марышев, Б. В. Красий // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 4. – С. 283–295.

373. Резниченко, И. Д. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга производства ОАО «АЗК и ОС» / И. Д. Резниченко, М. И. Целютина, О.М., Посохова, А. П. Бочаров, В. Б. Марышев, Б. В. Красий // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 33–38.

374. Георгиевский, В. Ю. Селективный гидрокрекинг бензиновых фракций / В. Ю. Георгиевский, Г. Н. Маслянский, В. В. Шипикин // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 10. – С. 14–17.

375. Пат. 1614253 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций 62-140 °С / В. В. Шипикин, В. Ю. Бортов, А. И. Осадченко, В. Ю. Георгиевский, Л. А. Лукина, И. Н. Толкачева (Ленинградское научно-производственное объединение по разработке и внедрению нефтехимических процессов "Леннефтехим"). – № 4163727/04; заявл. 16.12.1986. – опубл. 27.12.1996.

376. Пат. 2458103 РФ. Носитель катализатора для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / Б. В. Красий, Е. Г. Козлова, И. И. Сорокин, В. Б. Марышев, Т. С. Кустова (ООО «Газпром переработка»). – № 2011121627/04; заявл. 27.05.2011. – опубл. 10.08.2012.

377. Пат. 2471854 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / Б. В. Красий, Е. Г. Козлова, И. И. Сорокин, В. Б. Марышев, А.И. Осадченко (ООО НПФ "Олкат"). – № 2011150736/04. – заявл. 13.12.2011. – опубл. 10.01.2013.

378. Ишмурзин, А. В. Совершенствование технологии риформинга на установке Петрофак Сургутского ЗСК / А. В. Ишмурзин, М. Ф. Минхайров, П. А. Солодов, М. Р. Зайнуллов, А. Б. Дорощук, В. Б. Марышев, А. И. Осадченко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 11. С. 17–20.

379. Пат. 2027506 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций / А. Н. Шакун, Л. Ф. Ильичева, М. Л. Федорова, Н. Л. Никитина, А. П. Федоров («НПП Нефтехим»). – № 5025430/04. заявл. 27.12.1991. – опубл. 27.01.1995.

380. Пат. 2048911 РФ. Способ приготовления катализатора риформинга бензиновых фракций / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова, Л. Ф. Ильичева, В. Л. Байбурский, О. А. Канакова, А. М. Зубков, М. В. Громова (НВФ «Катализатор»). – № 5060026/04. – заявл. 26.08.1992. – опубл. 27.11.1995.

381. Пат. 2051736 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова (НВФ «Катализатор»). – № 93057705/04. – заявл. 28.12.1993. – опубл. 27.12.1996.

382. Пат. 2145518 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова (НВФ «Катализатор»). – № 98122914/04. – заявл. 17.12.1998. – опубл. 20.02.2000.

383. Шакун, А. Н. Развитие промышленного производства катализаторов риформинга серии REF / А. Н. Шакун, М. Л. Федорова, Р. В. Дзюба, С. А. Логинов, Г. Д. Залищевский, А. В. Костенко, А. С. Сергиенко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 4. – С. 52–56.

384. Белый, А. С. Опыт промышленного производства катализаторов риформинга серии ПР и ШПР в ЗАО «Промышленные катализаторы» / А. С. Белый, Д. И. Кирьянов, И. Е. Удрас, Е. В. Затолокина, М. Д. Смоликов, В. К. Дуплякин, Я. М. Полункин, Г. М. Шрагина, А. Н. Кащеев, М. С. Минаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – №4. – С. 34–38.

385. Гумен, М. И. Повышение эффективности эксплуатации установки риформинга ЛГ-35-11/300 / М. И. Гумен, Н. И. Билык, В. И. Величко, И. П. Хащивский, И. А. Бойчук, А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, Ю. Н. Бубнов, М. А. Ульянин, А. С. Белый // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 11. – С. 54–57.

386. Рассадин, В. Г. Особенности каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, В. Н. Славин, О. Ю. Шлыгин, Н. В. Гаврилов, Г. Г. Васильев, Н. М. Лихтерова // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 5. – С. 8–12.

387. Проскура, А. Г. Производство ароматических углеводородов с применением катализатора ПР-51 на установке ЛГ-35-8/300Б / А. Г. Проскура, А. С. Белый, А. В. Костенко, А. С. Ерженков, А. В. Якимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 31–36.

388. Белый, А. С. Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса новые разработки института катализа / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, А. Г. Проскура, И. Е. Удрас, В. К. Дуплякин, А. И. Луговской, С. А. Логинов, П. М. Ващенко // Катализ в промышленности. – 2003. – № 6. – С. 3–12.

389. Белый, А. С. Усовершенствование технологии производства высокооктановых моторных топлив / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов, А. Г. Проскура, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас // Сборник трудов 5-го международного форума. Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты, Санкт-Петербург. – 2005. – С. 157–160.

390. Белый, А. С. Дизайн катализаторов риформинга. Создание новых технологий производства моторных топлив на их основе / А. С. Белый // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – № 4. – С. 587–591.
391. Berteau, P. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD / P. Berteau, B. Delmon // Catalysis Today. – 1989. – Vol. 5. – № 2. – P. 121–137.
392. Kerkhof, F. P. J. M. Structure and activity of fluorinated alumina. 2. Nature of the active site for 2-methylpropene oligomerization / F. P. J. M. Kerkhof, J. C. Oudejans, J. A. Moulijn, E. R. A. Matulewicz // Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – Vol. 77. – P. 120–130.
393. Davis, B. H. Characterization of Naphtha-Reforming Catalysts, in: Catalytic Naphtha Reforming / B. H. Davis, G. J. Antos. – CRC Press, 2017. – pp. 199–274.
394. Островский, Н. М. Опыт моделирования процесса риформинга бензинов. Термостатика, кинетика, дезактивация, конструирование катализаторов / Н. М. Островский, А. С. Белый // Химическая промышленность. – 1999. – Т. 76. – № 8. – С. 522–529.
395. Островский, Н. М. Оценка активности катализаторов риформинга в интегральном реакторе / Н. М. Островский, А. С. Белый, Ю. Н. Коломыцев, В. К. Дуплякин // Химия и технология топлив и масел. – 1986. – № 10. – С. 13–15.
396. Пат. 2635353 РФ. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А. С. Белый, И. Е. Удрас, М. Д. Смоликов, Е. В. Затолокина, Д. И. Кирьянов, Е. А. Белопухов, Д. О. Кондрашев, А. В. Клейменов, А. М. Егизарьян (АО «Газпромнефть-Московский НПЗ»). – № 2016146253; заявл. 24.11.2016. – опубл. 13.11.2017.
397. Пат. 2131908 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, Н.Р. Сайфуллин, М.М. Калимуллин, П.Г. Навалихин, Р.Ф. Салихов (Уфимский государственный нефтяной технический университет, АО «Ново-Уфимский НПЗ»). – № 97119099/04; заявл. 10.11.1997. – опубл. 20.06.1999.
398. Пат. 2206600 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / К.Г. Абдульминев, А.Ф. Ахметов, Р.К. Абдульминев, Ф.А. Ахметов (Уфимский государственный нефтяной технический университет). – № 2001131280/04; заявл. 19.11.2001. – опубл. 20.06.2003.
399. Пат. 2228948 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / К.Г. Абдульминев, А.Ф. Ахметов, Р.К. Абдульминев, И.А. Федоринов, А.К. Абдульминев, Ф.А. Ахметов (Уфимский государственный нефтяной технический университет). – № 2003120398/04; заявл. 03.07.2003. – опубл. 20.05.2004.
400. Пат. 2280063 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / Д.О. Кондрашев, А.Ф. Ахметов (Уфимский государственный нефтяной технический университет). – № 2004130534/04; заявл. 18.10.2004. – опубл. 20.07.2006.

401. Пат. 2280062 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / Д.О. Кондрашев, А.Ф. Ахметов (Уфимский государственный нефтяной технический университет). – № 2005101164/04; заявл. 19.01.2005. – опубл. 20.07.2006.

402. Пат. 2145627 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, Н.А. Батырбаев, А.С. Соловьев (Уфимский государственный нефтяной технический университет). – № 98121617/04; заявл. 01.12.1998 – опубл. 20.02.2000.

403. Ишмурзин, А.В. Риформинг бензинов на платиноэрионитном катализаторе / Ишмурзин А.В., Минхайров М.Ф., Першин В.А., Софьин А.С., Вышенцев А.Ю., Марышев В.Б., Осадченко А.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 12. – С. 10–13.

404. Пат. 2288941 РФ. Способ переработки прямогонных бензиновых фракций / В.Б. Марышев, И.И. Сорокин, М.И. Болдырев, И.П. Афанасьев (В.Б. Марышев, М.И. Болдырев). – № 2005125020/04; заявл. 05.08.2005. – опубл. 10.12.2006.

405. Пат. 2352612 РФ. Способ каталитического риформинга бензиновых фракций / В.Б. Марышев, А.И. Осадченко, И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин, Ю.В. Лебедев (В.Б. Марышев, А.И. Осадченко, И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин, Ю.В. Лебедев). – № 2007136839/04; заявл. 04.10.2007. – опубл. 20.04.2009.

406. Пат. 2471855 РФ. Способ каталитического риформинга бензиновых фракций / Б.В. Красий, Е.Г. Козлова, И.И. Сорокин, В.Б. Марышев, А.И. Осадченко, А.В. Ишмурзин, Е.П. Афанасьев, А.Б. Дорошук, В.А. Солодов (ООО «Газпром переработка»). – № 2011150054/04; заявл. 08.12.2011. – опубл. 10.01.2013.

407. Пат. 2387699 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / В.Б. Марышев, П.Н. Боруцкий, В.Н. Можайко (В.Б. Марышев). – № 2008139734/04; заявл. 06.10.2008. – опубл. 27.04.2010.

408. Шелырин, А.Ю. Анализ эффективности технологических схем по производству высокооктановых бензинов / А.Ю. Шелырин, Н.В. Лисицын, А.Н. Шакун, А.А. Яковлев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 12. – С. 3–6.

409. Пат. 2487161 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / В.Б. Марышев, П.Н. Боруцкий (ООО НПФ «ОЛКАТ»). – № 2012118922/04; заявл. 05.05.2012. – опубл. 10.07.2013.

410. Пат. 2451058 РФ. Способ получения высокооктанового компонента моторного топлива / В.Б. Марышев, И.И. Сорокин (ООО НПФ «ОЛКАТ»). – № 2011112251/04; заявл. 30.03.2011. – опубл. 20.05.2012.

411. Пат. 2106392 РФ. Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина и бензольного концентрата из катализата риформинга / В.Е. Сомов, П.Г. Баннов, Н.В. Лаптев, Г.Д. Залищевский, О.М. Варшавский, Е.В. Феркель, Л.А. Борисова, Н.А. Воронина, И.А.

Садчиков, И.И. Сабылин, А.П. Хворов (ОАО «Киришинефтеоргсинтез»). – № 96123558/04; заявл. 18.12.1996. – опубл. 27.04.1998.

412. Левинбук, М.И. Снижение суммарного содержания ароматических углеводородов и бензола в риформатах / М.И. Левинбук, В.И. Зубер, А.А. Мелинг, В.А. Хавкин, А.А. Лебедев // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2010. – № 6. – С. 7–12.

413. Пат. 2051952 РФ. Способ получения высокооктанового бензина / В.Н. Кастерин, И.Л. Александрова, В.Т. Суманов, А.А. Мкртычев, А.А. Гимбутас, Я.С. Яхъяев, С.Н. Хаджиев, С.О. Тугуши, С.Н. Шабанов (Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт). – № 5049345/04; заявл. 14.04.1992. – опубл. 10.01.1996.

414. Пат. 2524213 РФ. Способ получения высокооктанового автомобильного бензина / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова, Т.В. Карпенко (ОАО «НПП Нефтехим», ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»). – № 2013128118/04; заявл. 13.06.2013. – опубл. 27.07.2014.

415. Пат. 2144056 РФ. Способ получения компонентов моторных топлив (биформинг-1) / А.С. Белый, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов, С.П. Кильдяшев, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН). – № 99111847/04; заявл. 01.06.1999. – опубл. 10.01.2000.

416. Пат. 2144942 РФ. Способ получения компонентов моторных топлив (биформинг-2) / А.С. Белый, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов, А.И. Луговской, С.А. Логинов, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН). – № 99111851/04; заявл. 01.06.1999. – опубл. 27.01.2000.

417. Пат. 2417251 РФ. Способ получения компонентов моторных топлив (экоформинг) / А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, В.В. Пашков, М.Д. Смоликов, В.А. Лихолобов (ИППУ СО РАН). – № 2009110626/04; заявл. 23.08.2006. – опубл. 27.04.2011.

418. Пат. 2337127 РФ. Способ каталитического риформинга бензиновых фракций / А.В. Лавренов, М.О. Казаков, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов (ИППУ СО РАН). – № 2007116374/04; заявл. 02.05.2007. – опубл. 27.10.2008.

419. Pat. 5221463 (US). Fixed-bed/moving-bed two stage catalytic reforming with recycle of hydrogen-rich stream to both stages / P.W. Kamienski, G.S. Swart (Exxon Research and Engineering Company). – № 805333; заявл. 09.12.1991. – опубл. 22.06.1993.

420. Шкуренок, В.А. Синтез и исследование Pt-содержащих каталитических композиций на основе морденита и вольфраматсодержащего диоксида циркония для изомеризации C₇-алканов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / В.А. Шкуренок. – Омск, 2017. – 144 с.

421. Пат. 2640043 РФ. Способ получения высокооктанового компонента бензина / А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, В.А. Шкуренок, Е.А. Белопухов, С.С. Яблокова, Д.О.

Кондрашев, А.В. Клейменов, А.М. Егизарьян (АО «Газпромнефть-Московский НПЗ»). – № 2016146257; заявл. 24.11.2016. – опубл. 26.12.2016.

422. Berteau, P. Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD / P. Berteau, B. Delmon // *Catalysis Today*. – 1989. – V. 5. – № 2. – P. 121–137.

423. Паукштис, Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе / Е.А. Паукштис – Новосибирск, ИК СОРАН, 2010. – 55 с.

424. Barrett, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – № 1. – P. 373–380.

425. Гинзбург, С. И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская и др. – М.: Наука, 1965. – 315 с.

426. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2 / Г. Шарло. Пер. с франц. – М.: Химия, 1969. – 1206 с.