

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ В РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ *n*-ГЕПТАНА С БЕНЗОЛОМ

© 2015 г. Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов\*, Л. С. Тарасова\*

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

*\*Красноярский научный центр СО РАН*

*E-mail: kpn@icct.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2014 г.

Представлены результаты исследования каталитических свойств платиносодержащего диоксида циркония, модифицированного вольфраматными группами, в реакции гидроизомеризации *n*-гептана и смеси *n*-гептана с бензолом. Показано, что на синтезированных катализаторах изомеризация *n*-гептана эффективно осуществляется в присутствии бензола при температурах 200–225 °С. Установлены причины снижения каталитической активности  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  при повышенных температурах реакции (250–280 °С). Методом ДСК исследованы отработанные катализаторы. Показано, что с увеличением температуры реакции гидроизомеризации возрастает количество коксовых отложений на поверхности катализатора и их устойчивость к выгоранию при регенерации.

**Ключевые слова:** гидроизомеризация, анион-модифицированный диоксид циркония, коксовые отложения, *n*-гептан, бензол.

DOI: 10.7868/S0028242115010098

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется необходимостью обеспечения не только их эксплуатационных характеристик, но и экологической безопасности [1]. Как международные, так и отечественные нормативы на автобензины вводят жесткие ограничения на содержание токсичных ароматических и олефиновых углеводородов [1–3]. Между тем уменьшение содержания ароматических компонентов в бензине приводит к снижению его октанового числа. Для соблюдения новых стандартов необходимы новые технологии производства экологически безопасных высокооктановых компонентов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола. К таким технологиям можно отнести процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций [4–6].

Для проведения гидроизомеризации необходим эффективный бифункциональный катализатор, гидрирующая способность которого обеспечивает осуществление реакции гидрирования бензола в циклогексан, а кислотные свойства - селективную изомеризацию циклогексана и содержащихся в сырье *n*-алканов в высокооктановые изомеры. Чаще всего для этих целей используют платиносодержащие катализаторы на основе цеолитов, хлориру-

ванного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония [1, 7–9]. Катализаторы на основе диоксида циркония проявляют активность при более низких температурах, чем цеолитсодержащие и более устойчивы к примесям в сырье (воды, серы), чем системы на основе хлорированного оксида алюминия. Кроме того, не образуется твердых, жидких или газообразных химических отходов, не требуется введение хлорсодержащих агентов для поддержания каталитической активности [10]. Следует отметить, что изомеризация смеси алканов с бензолом на хлорированных и сульфатированных катализаторах, обладающих сильными кислотными свойствами, сопровождается значительным образованием углеродистых отложений на поверхности катализатора, что приводит к снижению его активности и селективности по изомерам [11, 12]. Более перспективны для этой цели катализаторы на основе вольфрамированного диоксида циркония, обладающие меньшей кислотностью [11, 13–17].

Ранее нами [11, 17] были выполнены исследования по синтезу катализаторов на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, влиянию концентрации анионов на каталитическую активность в реакции изомеризации *n*-гептана. Установлено, что наиболее

высокую изомеризующую активность проявляют контакты с содержанием вольфрамат-анионов в количестве 17–18 моль. %.

Цель настоящей работы — исследование влияние температуры прокаливания вольфрамированного диоксида циркония на каталитические свойства в реакции изомеризации индивидуального *n*-гептана и его смеси с бензолом, термический анализ углеродистых отложений, образующихся на поверхности катализатора в ходе изомеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления катализатора включала синтез гидроксидного предшественника путем осаждения из раствора хлористого циркониила раствором аммиака. Нанесение вольфрамат-анионов в количестве 17.6 моль. % (в расчете на оксидную форму) осуществляли методом пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · *n*H<sub>2</sub>O (Fluka, >85% WO<sub>3</sub>). После высушивания катализатор прокаливали в кварцевой ампуле на воздухе в интервале температур 600–870°C. Введение платины в катализатор (0.5 мас. %) осуществляли путем пропитки образцов прокаленного вольфрамированного диоксида циркония водным раствором платинахлористоводородной кислоты.

Пористую структуру (удельную поверхность, распределение пор по размерам и средний размер пор) определяли на установке Micromeritics ASAP 2020 по изотермам низкотемпературной адсорбции азота. Величину поверхности определяли по методу БЭТ. Объем пор рассчитывали по изотермам адсорбции сравнительным методом, распределение пор по размерам — по десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенда (BJH). Из величины удельной поверхности оценивали средний размер частиц, принимая их сферическую (кубическую) форму.

Измерение показателей каталитической активности синтезированных образцов в реакции изомеризации *n*-гептана и смеси *n*-гептана с бензолом (23.5 моль. %) проводили на автоматизированной каталитической установке проточного типа с трубчатым реактором при атмосферном давлении в среде водорода. Мольное соотношение водород : углеводород = 3 : 1, объемная скорость подачи сырья составляла 1 ч<sup>-1</sup>. Продукты изомеризации анализировали в режиме “on-line” с использованием газового хроматографа в составе каталитической установки, снабженного капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с применением программы “Гепард”. Перед подачей сырья катализаторы активировали при температуре 350°C в токе аргона,

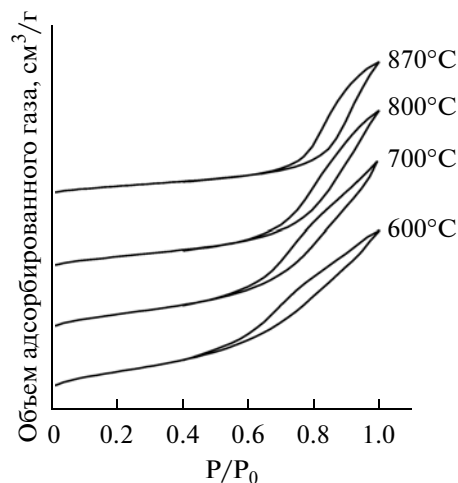


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции для Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>.

затем восстанавливали в токе водорода при 250°C.

Анализ углеродистых отложений на катализаторе после изомеризации проводили в Красноярском региональном центре коллективного пользования СО РАН с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирма NETZSCH) с одновременным измерением изменений массы (термогравиметрия), тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия) и состава выделяющихся газов с помощью совмещенного квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 *Aeolos* (фирма NETZSCH). Программированный нагрев осуществляли со скоростью 10 К/мин в динамической атмосфере воздуха при скорости потока 30 мл/мин. Квадрупольный масс-спектрометр (ионизация электронным ударом) подключен к синхротронному термоанализатору с помощью линии подачи газов с постоянной температурой 230°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов катализатора Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, прокаленного при различных температурах. На изотермах наблюдается гистерезис, свидетельствующий о присутствии мезопор в катализаторах.

Увеличение температуры прокаливания приводит к смещению начала петли гистерезиса в область больших давлений, что указывает на увеличение размера мезопор. Из кривых распределения объема пор по размерам на рис. 2 видно, что катализатор, прокаленный при 600°C, имеет бимодальное распределение пор по размерам с максимумами при 3.5 и 6.0 нм. Повышение температуры прокаливания

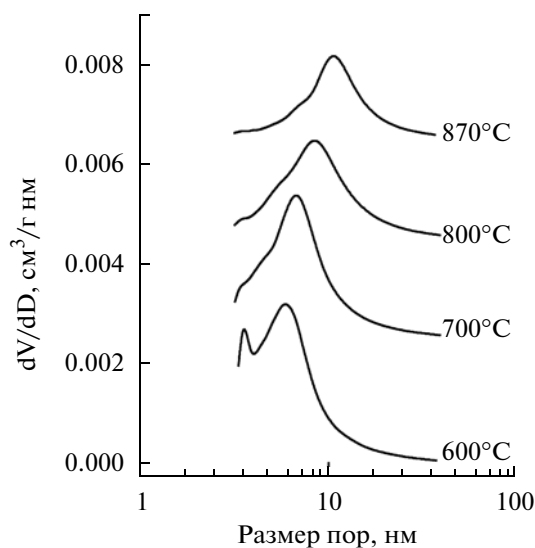


Рис. 2. Распределение пор по размерам для  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .

приводит к формированию мономодальной пористой структуры и смещению максимума на кривой в сторону больших размеров.

Рассчитанные из изотерм количественные характеристики пористой структуры (удельная поверхность, средний размер частиц и пор) для образцов  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , в зависимости от температуры прокаливания приведены на рис. 3. Увеличение температуры прокаливания от 600 до 870°C сопровождается уменьшением удельной поверхности от 100 м<sup>2</sup>/г до 45 м<sup>2</sup>/г, увеличением размера частиц от 10 до 22 нм и размера пор от 7 до 12 нм. При этом общая пористость составляет 0.16–0.21 см<sup>3</sup>/г.

При испытании в реакции гидроизомеризации активность катализаторов в начальный период заметно уменьшалась из-за частичной дезактивации активных центров углеродистыми отложениями. Сравнение активности катализаторов проводили после достижения квазистационарного

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания оксидного носителя на показатели изомеризации *n*-гептана на  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (температура реакции 170°C)

| Температура прокаливания, °С | Конверсия <i>n</i> -C <sub>7</sub> , мас. % | Выход, мас. %                  |                                |                    |
|------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|
|                              |   | C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub> | изо-C <sub>7</sub> |
| 600                          | 62.5  | 1.6                            | 0.2                            | 60.7               |
| 700                          | 71.3  | 6.2                            | 0.3                            | 64.8               |
| 800                          | 76.5  | 4.9                            | 0.2                            | 71.4               |
| 870                          | 58.8  | 8.2                            | 0.9                            | 49.7               |

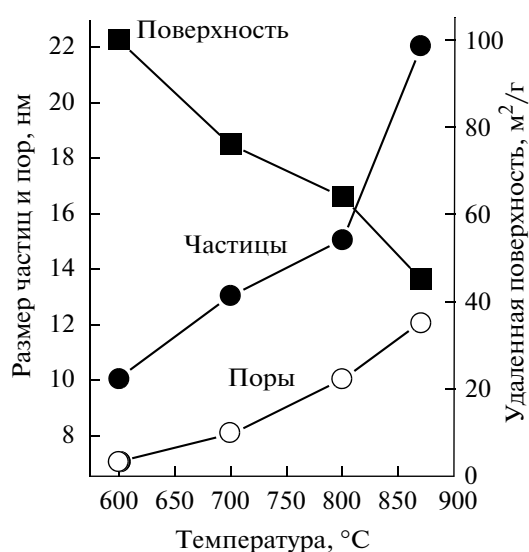


Рис. 3. Удельная поверхность, средний размер частиц и пор  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  в зависимости температуры прокаливания катализаторов.

режима (через 30 мин), когда показатели процесса мало изменялись во времени.

В табл.1 приведены показатели изомеризации индивидуального *n*-гептана при 170°C на катализаторе  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  в зависимости от температуры прокаливания оксидной основы. Видно, что повышение температуры от 600 до 800°C приводит к увеличению конверсии *n*-гептана и выхода изогептанов. Учитывая, что удельная поверхность катализатора при этом уменьшается, отмеченный рост изомеризирующей активности, вероятно, связан с формированием при повышенной температуре более активных и/или более высокой концентрации кислотных центров. На катализаторе, прокаленном при 800°C, степень превращения *n*-гептана достигала 76.5% при выходе изогептанов 71.4% с селективностью 93.3%. В продуктах изомеризации преобладали метилгексаны. Выход продуктов крекинга C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> составлял не более 5%, алканов C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> – не более 0.2%. В принятых условиях циклопентан, циклогексан и их производные не образовывались в заметном количестве. Прокаливание катализатора при высокой температуре 870°C приводило к уменьшению изомеризирующей активности, что связано, по-видимому, с уменьшением дисперсности металлической платины, спеканием поверхности кислотного носителя и/или с частичным разрушением метастабильного твердого раствора  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ , который как нами ранее показано, образуется в этой каталитической системе [18].

Добавление в сырье бензола приводило к снижению эффективности каталитического действия. При 200°C величина конверсии *n*-гептана

**Таблица 2.** Влияние температуры прокаливания вольфрамированного диоксида циркония на показатели каталитической активности Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> в реакции изомеризации смеси *n*-гептана с бензолом (температура реакции 200°C)

| Температура прокаливания, °С | Конверсия <i>n</i> -C <sub>7</sub> , % | Конверсия бензола, % | Выход продуктов, мас. %        |                                |                            |      |      | Отношение МЦП/ЦГ |
|------------------------------|--|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------|------|------------------|
|                              |  |                      | C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub> | <i>изо</i> -C <sub>7</sub> | МЦП  | ЦГ   |                  |
| 700                          | 38.6                                   | 99.9                 | 2.7                            | 0.3                            | 28.1                       | 10.0 | 9.4  | 1.1              |
| 800                          | 60.8                                   | 99.9                 | 4.1                            | 0.7                            | 44.2                       | 9.2  | 10.2 | 0.9              |
| 830                          | 55.2                                   | 99.9                 | 1.3                            | 0.2                            | 43.0                       | 7.3  | 12.1 | 0.6              |

на наиболее активном катализаторе составляла 60.8% при выходе изогептанов 44.2 % (табл. 2). При этом, независимо от температуры прокаливания катализатора, достигалось практически полное гидрирование бензола до циклогексана, который на кислотном компоненте подвергался изомеризации в метилциклопентан. Отношение МЦП/ЦГ на катализаторах, прокаленных при 800°C и ниже, составляло 0.9–1.1, что меньше термодинамически равновесного значения 2.5 [19]). При повышении температуры прокаливания оно уменьшалось до 0.6, что указывало на снижение активности кислотной функции.

Повышение температуры от 200 до 280°C приводило к увеличению конверсии *n*-гептана от 60.8% до 76.8% (рис. 4а). При этом заметно уменьшались показатели по выходу и селективности по изогептанам (рис. 4б). При 200–225°C наблюдалось практически полное гидрирование бензола. При температуре выше 250°C степень гидрирования уменьшалась, что может быть обусловлено термодинамическим ограничением реакции (равновесная степень гидрирования при 250°C составляет 93.1%) и/или частичной дезактивацией металлического компонента.

Следует отметить, что в присутствии бензола и, особенно, при повышенных температурах устойчивость катализаторов к дезактивации значительно уменьшалась. После реакции катализаторы имели черный цвет из-за образования углеродистых отложений на поверхности. Ряд авторов [20–22] полагают, что источниками углеродистых отложений на катализаторах в реакциях изомеризации, риформинга, гидрокрекинга являются метилциклопентан, а также алкилбензолы. Последние, по данным хроматографического анализа, в продуктах гидроизомеризации на катализаторе Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> отсутствовали.

Методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии изучена динамика выгорания углеродистых отложений на катализаторе при программированном нагреве в токе воздуха. Методика термического анализа включала одновременное измерение потери массы, тепловых потоков и состава выделяющихся газов с помо-

щью совмещенного масс-спектрометра. На рис. 5 приведены кривые ДСК для образцов катализатора Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> после реакции гидроизомеризации смеси *n*-гептана с бензолом при различных температурах (время реакции 150 мин). Видно, что для всех образцов на кривой ДСК наблюдается низкотемпературный (около 100°C) эндотермический эффект, обусловленный удалением сорбированной воды, которая тестировалась масс-спектрометрически. После завершения эндотермической стадии протекают несколько экзотермических. Природа этих стадий связана с окислением различных углеродистых отложений, что подтверждается совпадением профилей кривых ДСК и выделения CO<sub>2</sub>. Отметим, что, по данным масс-спектрометрического анализа, образование CO<sub>2</sub> не сопровождалось выделением воды в заметном количестве, что указывает на достаточно обуглероженный состав отложений.

Профили кривых на рис. 5 и 6 характерны для различных образцов катализатора и определяются температурой реакции, при которой осуществлялся процесс гидроизомеризации. Для катализатора после гидроизомеризации при низкой температуре 200°C на кривой ДСК наблюдаются слабые экзотермические эффекты с максимумами при температурах 325 и 410–420°C. После реакции при более высоких температурах значительно возрастает интенсивность указанных экзоэффектов и появляются дополнительные экзотермики при низких температурах с максимумами при 135–140 и 250–260°C.

Из данных на рис. 5 и 6 следует, что чем выше температура гидроизомеризации, тем больше на катализаторе образуется углеродистых отложений. Данный процесс особенно интенсифицируется при температурах 250°C и выше.

Известны предположения [22, 23], что разный характер выгорания коксообразных продуктов на катализаторах может быть связан с местом их локализации на поверхности и/или их реакционной способностью, т.е. составом (структурой). Исходя из первого предположения, можно полагать, что в случае бифункционального катализа-

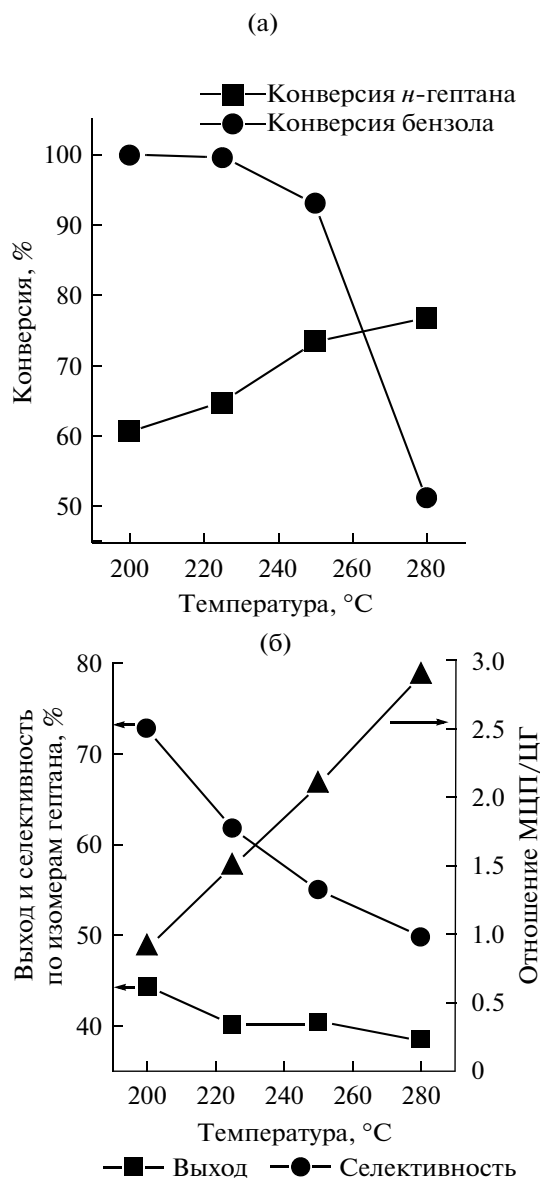


Рис. 4. Влияние температуры реакции изомеризации смеси *n*-гептана с бензолом (23.5 моль. %) на показатели активности Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>.

тора Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> первый небольшой экзотермический эффект при 135–140 °C может быть связан с окислением адсорбированного сырья и/или углеводородных структур с относительно невысокой молекулярной массой, образованных на поверхности катализатора продуктами неполного гидрирования бензола и непредельными алифатическими соединениями. Низкая температура окисления может быть обусловлена каталитическим действием металлической платины. На следующей стадии при температуре 250–260 °C выгорают, возможно, углеродистые отложения, локализо-

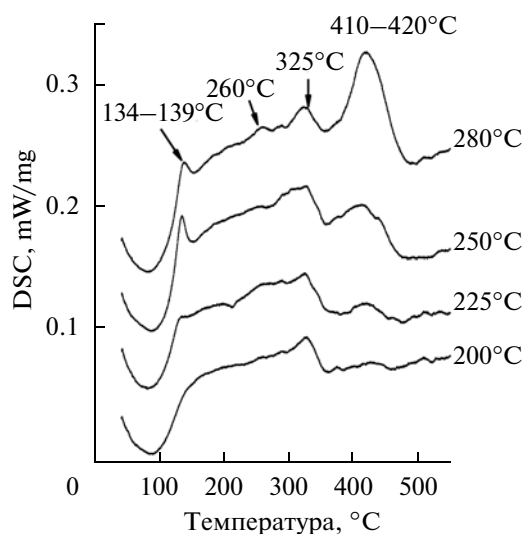
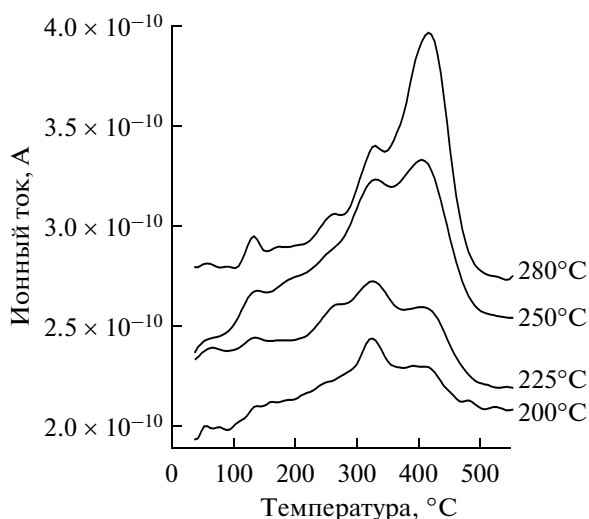


Рис. 5. Кривые ДСК при термопрограммированном окислении углеродистых отложений на катализаторе Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> после реакции гидроизомеризации смеси *n*-гептана с бензолом при различных температурах.

ванные на поверхности кислотного оксидного носителя вблизи металлических частиц. При более высокой температуре (выше 300 °C) происходит выгорание углеродистых отложений, образующихся на поверхности кислотного носителя вдали от металлических частиц. По профилям полученных кривых ДСК и выделения CO<sub>2</sub> важно отметить, что все углеродистые отложения в катализаторе гидроизомеризации Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> выгорают при температурах ниже 450–500 °C, что важно для сохранения высокодисперсного состояния платинового компонента.

С другой стороны, есть данные [24, 25], показывающие, что различная динамика выгорания коксообразных продуктов на оксидных катализаторах изомеризации и риформинга может быть связана с их разным составом и структурой. Известно, что, чем более конденсирована и упорядочена структура углерода, тем меньше его реакционная способность по отношению к окислению. По данным РФЭС [24], в составе коксообразных отложений имеются как графитоподобные углеродистые образования, так и фрагменты углеводородных структур, а также различные кислородсодержащие группы. По данным работы [25] экстракция “заккоксованного” катализатора растворителями приводила к извлечению части углеродистых продуктов. При этом на кривой ДСК исчезал низкотемпературный экзоэффект, что указывало на невысокую степень конденсированности углерода в этих отложениях по сравнению с отложениями, выгорающими при высокой температуре. С уче-



**Рис. 6.** Кривые выделения CO<sub>2</sub> при термопрограммированном окислении углеродистых отложений на катализаторе Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> после гидроизомеризации при различных температурах.

том полученных данных и имеющихся в литературе сведений наиболее вероятно полагать, что различная динамика выгорания углерода на катализаторах обусловлена влиянием обоих факторов.

Таким образом, показано, что на Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторе, сформированном при 800°C, изомеризация смеси *n*-гептана и бензола эффективно осуществляется при температуре 200–225°C. При этом бензол практически полностью превращается в нафтеновые и метилнафтеновые производные. С увеличением температуры процесса степень превращения бензола заметно снижается. Одной из причин уменьшения конверсии бензола может являться частичная дезактивация катализатора, обусловленная отложением коксообразных продуктов на его поверхности. При исследовании отработанных катализаторов Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что с увеличением температуры реакции гидроизомеризации возрастает количество углеродистых отложений на поверхности катализатора и повышается температура их выгорания при регенерации. Разный характер выгорания отложений связан как с их составом, так и с местом локализации на поверхности бифункционального катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов А. Ф., Красильникова Ю. В., Ганцев А. В. // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 2. С. 160.
2. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 “О требованиях к автомобильному и

авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту”.

3. Специальный технический регламент “О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам”, Федеральный закон. 2008.
4. Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 9. С. 9.
5. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А., Марышев В.Б., Боруцкий П.Н., Можайко В.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 8. С. 11.
6. Федорова Е.Д., Казаков М.О., Лавренов А.В., Буяльская К.С., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Шилова А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 115.
7. Miyaji A., Okuhara T. // Catalysis Today. 2003. V. 81. P. 43.
8. Gopal S., Smirniotis P.G. // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 247. P. 113.
9. Shimizu K., Sunagawa T., Vera S.R., Ukegava K. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 206. P. 79.
10. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 24.
11. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 104.
12. Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Аллерт Н.А., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Дулякин В.К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 457.
13. Barton D.G., Stuart Soled S.L., Iglesia E. // Topics in Catalysis. 1998. V. 6. P. 87.
14. Vu T.N., Gestel J.van, Gilson J.P., Collet C., Dath J.P., Duchet J.C. // J. of Catalysis. 2005. V. 231. P. 453.
15. Busto M., Grau J.M., Vera C.R. // Appl. Catalysis A: General. 2010. V. 387. P. 35.
16. Kauck D., Wichterlova B., Dedeczek J., Sobalik Z., Jakubec I. // Appl. Catalysis A: General. 2011. V. 397. P. 82.
17. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 3. С. 299.
18. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1719.
19. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.: Химия, 1983. 304 с.
20. Beltramini J.N., Wessel T.J., Data R. // AIChE J. 1991. V. 37. 841 pp.
21. Martin N., Viniegra M., Lima E., Espinosa G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 1206.
22. Comelli R.A., Canavese S.A., Querini C.A., Figoli N.S. // Appl. Catalysis A: General. 1999. V. 182. P. 275.
23. Barbier J., Churin E., Parera J.M., Riviere J. // Reaction Kinetic Catalysis Letters. 1985. V. 29. P. 323.
24. Resofszki G., Muhler M., Sprenger S., Wild U., Paal Z. // Appl. Catalysis A: General. 2003. V. 240. P. 71.
25. Martin N., Viniegra M., Zarate R., Espinosa G., Batina N. // Catalysis today. 2005. V. 107–108. P. 719.