

УДК 541.128.13:542.952.1:547.313.4:546.831.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕПТАНА И ЕГО СМЕСИ С БЕНЗОЛОМ

© 2017 г. П. Н. Кузнецов*, А. В. Обухова, Л. И. Кузнецова, Ю. Л. Михлин

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярский Научный Центр СО РАН, Красноярск, Россия*

**E-mail: lab9team@rambler.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2016 г.

Изучена динамика каталитических свойств Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-катализатора (17 моль % WO₄²⁻) в процессах гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом в зависимости от времени и температуры реакций. При 170–280°C установлено снижение конверсии гептана в начальный период протекания реакций (до 2 ч) и антибатный рост селективности по изогексанам, при 250°C и выше уменьшается активность в гидрировании бензола. Наблюдаемые изменения каталитических свойств обусловлены частичной дезактивацией как кислотного, так и гидрирующего компонентов катализатора. Методом РФЭС показано образование углеродистых отложений на поверхности катализаторов, структура которых определяется составом реакционной среды. На катализаторе после проведения реакции гидроизомеризации гептана образуются преимущественно алифатические полимеры типа “поли-C_xH_y”, которые могут блокировать активные центры, катализирующие реакции крекинга. При добавлении к гептану бензола обнаружено дополнительное присутствие графитоподобных углеродистых отложений, что, вероятно, определяет снижение как кислотной, так и гидрирующей активности катализатора. Фазовое состояние и текстурные характеристики катализаторов проявляют устойчивость в условиях реакций изомеризации.

Ключевые слова: кислотные катализаторы, изомеризация алканов, вольфрамованный диоксид циркония, модификации диоксида циркония, углеродистые отложения.

DOI: 10.7868/S0028242117030078

Современные схемы производства реформулированного бензина предусматривают все более широкое применение процессов изомеризации легких бензиновых фракций, которые позволяют получать высокооктановые и экологически безопасные изомеризаты. В качестве катализаторов применяют платиносодержащие цеолиты, хлорированный оксид алюминия и сульфатированный диоксид циркония [1–4]. Общий недостаток этих катализаторов состоит в том, что вследствие интенсификации реакций крекинга и дезактивации они эффективны лишь при изомеризации алканов C₅–C₆ и не позволяют осуществлять селективную изомеризацию бензиновых фракций, содержащих алканы с большим числом атомов углерода и ароматические углеводороды.

Платиносодержащие оксидные системы на основе вольфрамованного диоксида циркония (Pt/WO₄²⁻/ZrO₂) представляют интерес для развития процесса гидроизомеризации алканового сырья с повышенным содержанием ароматических углеводородов, а также длинноцепных алканов [5–8]. Катализаторы Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ относятся к

контактам бифункционального типа. Каталитически активной формой является твердый раствор катионов вольфрама в тетрагональной модификации диоксида циркония с закрепленными на поверхности вольфраматными группами [9–12]. Последние при взаимодействии с поверхностными группами оксидной матрицы образуют брэнстедовские и льюисовские кислотные центры [9, 10, 13–15]. Отмечается [9, 10] их меньшая кислотность по сравнению с сульфатциркониевыми катализаторами и большая устойчивость вольфраматных групп по сравнению с сульфатными. Каталитические свойства Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ зависят от температуры формирования оксидной фазы, концентрации вольфрамат-анионов и способа их введения [5, 7, 9, 13].

Существенной проблемой гидроизомеризации алканов, является дезактивация катализаторов, обуславливающая снижение выхода целевых продуктов, сокращение межрегенерационных циклов и общего срока службы. В настоящее время выделяют ряд причин, с которыми связана потеря активности катализаторов в процессе эксплуатации, в частности: изменение фазового и электронного

состояния активного компонента, текстуры, блокировка активных центров катализатора углеродсодержащими отложениями. Так, дезактивация платиносодержащего сульфатированного ZrO₂ в реакциях изомеризации бутана и легких алканов может быть вызвана следующими причинами: отложением кокса на поверхности [16, 17], потерей сульфат-ионов в результате их гидрирования с образованием сероводорода и восстановления до SO₂ [18, 19], фазовым превращением тетрагонального диоксида циркония в моноклинный [20], отравлением водой [21].

Блокирование активных центров углеродсодержащими продуктами уплотнения — одна из основных причин дезактивации катализаторов во многих процессах. При исследовании реакции изомеризации бутана [22] и гексана [18, 23] на SO₄²⁻/ZrO₂-катализаторах было установлено образование на поверхности до 1.5 мас. % углеродсодержащих продуктов. Состав углеродистых продуктов представлен полимерными фрагментами алифатической природы (“поли-C_xH_y”), графитоподобными структурами с разной степенью упорядоченности, а также окисленными углеродсодержащими фрагментами с эфирными, кетонными, спиртовыми и карбоксильными группами [18, 19, 23]. В процессе изомеризации бутана на сульфатциркониевых катализаторах, промотированных катионами алюминия, дополнительно к описаным выше углеродсодержащим отложениям установлено образование карбида алюминия [22].

В работе [24], посвященной исследованию углеродистых отложений на платиновой черни, методом РФЭС было показано, что в реакциях трансформации углеродного скелета на поверхности катализатора может содержаться до 51 ат. % углерода. Состав углеродсодержащих продуктов уплотнения представлен окисленными углеродсодержащими фрагментами, а также “цепочечными углеводородами” с числом атомов углерода 6 и более и их олигомерами, которые могут являться предшественниками алифатических полимеров или кокса [24, 25]. Также было установлено образование упорядоченных фрагментов со структурой, близкой к графиту [24–26].

Авторы работы [27] исследовали платиносодержащие вольфрамциркониевые катализаторы в реакции изомеризации гексана, содержание углеродистых отложений на которых достигало 0.5 мас. %. Методом спектроскопии диффузного отражения было установлено, что структура отложений зависит от температуры формирования оксидной фазы катализатора. Так, углеродистые отложения на катализаторах, полученных прокаливанием анион-модифицированного гидроксидного предшественника при 500°C, представлены, в основном, алканами, тогда как на катали-

заторах, сформированных при 700°C, содержат конденсированные ароматические углеводороды.

Цель настоящей работы — изучение динамики каталитических свойств Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-катализаторов в процессах гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом, а также исследование возможных причин наблюдаемых изменений на основе сопоставления физико-химических характеристик катализаторов (фазового состава, текстуры, состояния поверхностного слоя, структуры углеродистых образований) до и после проведения каталитических испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления катализаторов включала синтез гидроксидного предшественника путем осаждения из раствора хлористого цирконила раствором аммиака. Нанесение вольфрамат-анионов в количестве 5.9–21.9 моль. % (в расчете на оксидную форму) осуществляли методом пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · nH₂O (Fluka, >85% WO₃). 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 ZrO₂ водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим высушиванием при температуре 105–110°C и прокаливанием при 500°C.

Каталитические свойства детально исследовали для образцов с содержанием вольфрамат-анионов 17.6 моль. % и температурой формирования оксидной фазы 700°C. Испытания проводили в реакции изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом (23.5 моль. %) на установке с проточным реактором при атмосферном давлении водорода ($T = 170–280^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи углеводородов 1 ч⁻¹, мольное соотношение H₂: углеводород = 3 : 1 для гептана и 6 : 1 для смеси гептан-бензол). Катализатор загружали в реактор в виде фракции с размером частиц 0.2–1.0 мм в количестве 1.2 г; перед началом процесса его продували аргоном при 350°C в течение 90 мин, затем температуру понижали до 280°C и продували водородом в течение 60 мин. Продукты изомеризации анализировали в режиме “on-line” с использованием газового хроматографа в составе каталитической установки, снабженного капиллярной колонкой с разделительной фазой сквалан и пламенно-ионизационным детектором.

После проведения каталитических экспериментов осуществляли продувку катализатора аргоном в течение 60 мин для удаления адсорбированных бензола, гептана и продуктов реакций с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы снимали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO, оборудованном детектором PIXcel с графитовым монохроматором, используя отфильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Идентификацию фаз проводили по справочными данным рентгенометрической картотеки ICDD. Количественное определение фазового состава, размера кристаллитов и параметров элементарной ячейки осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Структуру катализатора (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 Брунауэра–Эммета–Теллера. Объем пор рассчитывали по изотермам адсорбции сравнительным методом, диаметр пор – по десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенды.

Содержание углерода в образцах катализатора определяли методом химического весового анализа путем сжигания навески катализатора в токе кислорода и последующего улавливания продуктов горения сорбентами.

Состав поверхностного слоя катализаторов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), укомплектованном энергоанализатором электронов RHOIBOS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным излучением $\text{MgK}\alpha$ рентгеновской трубки (1235.6 эВ). Вакуум в аналитической камере спектрометра был не менее 1×10^{-9} мбар. Обработку спектров проводили в программе CasaXPS, разложение выполняли Гауссо–Лоренцевскими компонентами (50%) после вычитания нелинейного фона по Ширли. Определение относительного содержания элементов осуществляли по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом соответствующих коэффициентов атомной чувствительности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что катализаторы $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ эффективны для совместной переработки алкановых и ароматических углеводородов в процессе гидроизомеризации [28, 29]. Показатели каталитической активности зависят от концентрации вольфрамат-анионов. Максимальная конверсия и выходы изомеров при превращении гептана и смеси гептана и бензола достигаются на катализаторе с концентрацией вольфрамат-анионов 17.6 моль. % при температурах 170–225°C. В настоящей работе особое внимание уделено изменению каталитических свойств наи-

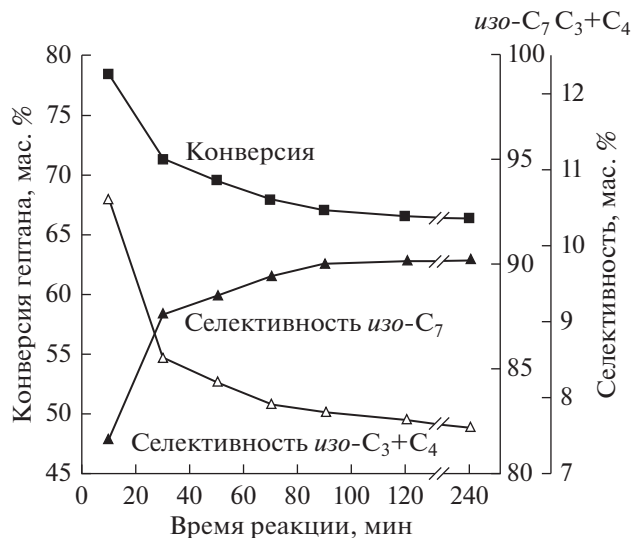


Рис. 1. Конверсия гептана и селективность по изомерам гептана и основным продуктам крекинга ($\text{C}_3 + \text{C}_4$) в зависимости от времени реакции изомеризации (температура реакции 170°C).

более активного катализатора в начальный период процесса (до 2-х ч).

В процессе испытания $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -катализатора в реакции изомеризации гептана наблюдается уменьшение конверсии гептана, наиболее резкое в начальный период (рис. 1). Через 120 мин работы катализатора показатели активности изменяются незначительно, достигается квазистационарный режим работы.

При добавлении к гептану бензола в количестве 23.5 моль. % наблюдается уменьшение конверсии гептана в принятых условиях испытания (170°C). Повышение температуры изомеризации смеси гептана с бензолом до 280°C приводит к увеличению конверсии гептана, селективности по продуктам крекинга и уменьшению селективности по изогептанам (табл. 1). При постоянной температуре реакции со временем эксперимента, также как и при изомеризации индивидуального гептана, селективность по изомерам возрастает, наиболее резко при повышенных температурах.

При 200 и 225°C наблюдается практически полное гидрирование бензола независимо от времени реакции до циклогексана (ЦГ), который подвергается изомеризации в метилциклопентан (МЦП) (табл. 2). С увеличением температуры до 250 и 280°C степень гидрирования уменьшается, одновременно наблюдается антибатное изменение селективностей по ЦГ и МЦП, при этом повышение температуры приводит к снижению селективности по изомеризованному продукту – МЦП.

Таким образом, как при изомеризации гептана, так и смеси гептана с бензолом со временем происходит снижение активности с одновремен-

Таблица 1. Конверсия гептана и селективность по продуктам в зависимости от температуры и времени реакции изомеризации смеси гептана с бензолом

T, °C τ, мин	200			225			250			280		
	K _{C7}	S _{i-C7}	S _{C3+C4}	K _{C7}	S _{i-C7}	S _{C3+C4}	K _{C7}	S _{i-C7}	S _{C3+C4}	K _{C7}	S _{i-C7}	S _{C3+C4}
10	74.2	70.9	7.5	80.0	57.1	21.5	83.7	44.1	34.4	97.0	7.0	80.1
30	60.8	72.7	6.8	64.8	61.8	16.2	73.5	54.9	23.5	76.7	50.0	32.0
50	56.4	72.2	6.5	62.0	62.8	14.6	67.8	60.5	17.7	66.9	64.1	18.1
70	53.4	72.9	6.1	58.5	64.1	13.5	63.9	64.6	13.7	59.2	70.1	11.6
90	53.2	71.8	6.0	55.9	64.4	12.9	60.6	67.1	11.4	52.0	77.2	10.5
120	53.0	71.7	5.9	55.8	64.3	12.8	60.5	67.0	11.4	48.0	77.1	10.4

Примечание: по основным продуктам крекинга K_{C7} – конверсия гептана, мас. %; S_{i-C7} – селективность по изомерам гептана, мас. %; S_{C3+C4} – селективность по основным продуктам крекинга, мас. %.

Таблица 2. Конверсия бензола и селективность по продуктам в зависимости от температуры и времени реакции изомеризации смеси гептана с бензолом

T, °C τ, мин	200			225			250			280		
	K _{C6}	S _{ЦГ}	S _{МЦП}	K _{C6}	S _{ЦГ}	S _{МЦП}	K _{C6}	S _{ЦГ}	S _{МЦП}	K _{C6}	S _{ЦГ}	S _{МЦП}
10	99.9	45.8	54.2	99.6	33.6	66.4	93.1	29.0	71.0	53.0	12.2	87.8
30	99.9	52.5	47.5	99.6	40.8	59.2	93.0	32.6	67.4	51.0	25.8	74.2
50	99.9	55.0	45.5	99.5	42.8	57.2	90.6	35.6	64.4	48.0	29.0	71.0
70	99.9	54.5	44.5	99.5	44.1	55.9	90.8	38.3	61.7	44.3	34.0	66.0
90	99.8	57.0	43.0	99.4	45.5	54.5	89.8	39.9	60.1	40.8	39.4	60.6
120	99.8	57.1	42.9	99.3	45.6	54.3	89.7	40.2	60.0	40.0	39.5	60.1

Примечание: K_{C6} – конверсия бензола, мас. %; S_{ЦГ} – селективность по циклогексану, мас. %; S_{МЦП} – селективность по метилциклопентану, мас. %.

ным ростом селективности по изомеризованным продуктам и уменьшением селективности по продуктам крекинга. Можно полагать, что со временем и повышением температуры реакции дезактивируются наиболее сильные кислотные центры, активные в деструкции углеродной цепи. В присутствии бензола наблюдается более резкое снижение конверсии гептана со временем. С увеличением температуры до 250 и 280°C степень гидрирования бензола уменьшается, что может быть обусловлено термодинамическим ограничением реакции (равновесная степень гидрирования при 250°C составляет 93.1%). При этих температурах конверсия бензола уменьшается во времени тем сильнее, чем выше температура (табл. 2), что вероятно связано с частичной дезактивацией металлического компонента.

Для понимания наблюдаемой динамики каталитических свойств катализаторов Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ во времени исследованы их физико-химические характеристики до и после испытаний в реакциях изомеризации.

Исследование фазового состава. На фазовый состав исходных катализаторов значительное влияние оказывает концентрация вольфрамат-

анионов и температура формирования оксидной фазы [9, 10]. Модифицирование гидроксида Zr вольфрамат-анионами способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO₂ (*t*-ZrO₂) в процессе термической обработки анион-модифицированного гидроксида. Полный переход в *t*-форму при 700°C достигается при концентрации вольфрамат-анионов 17.6 моль. %. При этом на рентгенограммах отсутствуют рефлексы фаз WO₃ и других соединений вольфрама. Слабые рефлексы WO₃ обнаруживаются лишь при более высоком содержании вольфрамат-анионов (21.9%). С увеличением температуры прокаливания до 800°C и более формируется гетерофазная система, так как *t*-ZrO₂ претерпевает частичный фазовый переход в моноклинную форму диоксида циркония (*m*-ZrO₂) (рис. 2).

При исследовании фазового состава Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторов, испытанных в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом, установлено, что в процессе эксплуатации фазовый состав гомофазных катализаторов не изменяется (рис. 2). Катализаторы с температурой формирования оксидной фазы ≥800°C сохраняют свою гетерофазность. Размер кристалли-

тов *m*- и *t*-ZrO₂ в исходных катализаторах составляет 11–19 нм и практически не изменяется после испытания.

На основе определения объема элементарной ячейки в ранее проведенных нами исследованиях было установлено, что фазовый состав активных катализаторов представлен твердыми растворами катионов вольфрама (W⁶⁺ и/или W⁵⁺) в тетрагональном диоксиде циркония [9, 10]. Для испытанных катализаторов не наблюдается ни изменения дифракционной картины, ни появления новых фаз. Таким образом, фазовый состав активных Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-катализаторов проявляет устойчивость в условиях исследованных реакций.

Исследование текстурных характеристик. Высушенный гидроксид циркония имеет поверхность 354 м²/г. После прокаливании при 700°C поверхность уменьшается до 17 м²/г. В присутствии вольфрамат-анионов формируется оксидная фаза с большей величиной удельной поверхности. При концентрации вольфрамат-анионов 12.9–17.6 моль. % величина удельной поверхности достигает максимальных значений (76–77 м²/г). Объем пор составляет 0.19–0.20 см³/г. Диаметр пор 8–9 нм. После испытания катализаторов в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом в течение 120 мин текстурные характеристики изменяются незначительно (не более 2%).

Исследование состояния поверхностного слоя методом РФЭС. Данные по качественному и количественному составу поверхностного слоя образцов до и после испытания получены из анализа рентгенофотозлектронных спектров. Основные линии, присутствующие в спектрах, соответствуют цирконию, кислороду, вольфраму и углероду. Атомное содержание компонентов представлено в табл. 3.

Для сравнения приведено объемное содержание вольфрама по данным рентгеноспектрального анализа. Показано, что поверхностная концентрация вольфрама (атомное отношение W/Zr)

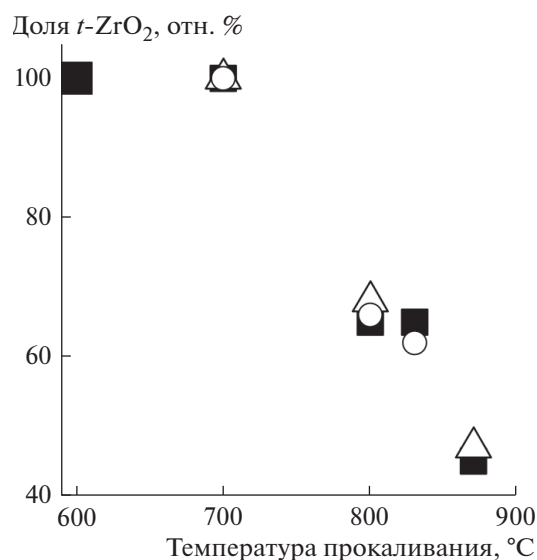


Рис. 2. Доля *t*-ZrO₂ для исходных Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-катализаторов (■), испытанных в реакции изомеризации гептана (△) и смеси гептана с бензолом (○) в зависимости от температуры прокаливания вольфрамированного гидроксида циркония. (Содержание WO₄²⁻ 17.6 моль. %).

мало отличается от объемной. В катализаторах, испытанных в реакции изомеризации, уменьшается отношение W⁶⁺/W⁵⁺, т.е. происходит частичное восстановление поверхностных катионов вольфрама под действием реакционной среды.

Для катализаторов, испытанных в реакциях изомеризации, количество углерода на поверхности увеличивается по сравнению с исходным образцом приблизительно в 2 раза. По данным весового химического анализа содержание углерода в исходном катализаторе составляет 0.1 мас. % и 0.4–0.6 мас. % в образцах, испытанных в реакции изомеризации. Присутствие углерода на поверхности исходного катализатора, вероятно, связано с наличием углеводородных загрязнений, накоп-

Таблица 3. Состав поверхностного слоя образцов Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ (содержание WO₄²⁻ 17.6 моль. %, температура формирования оксидной фазы 700°C)

Образец	Содержание элементов, ат. %				W ⁶⁺ /W ⁵⁺	W/Zr ат.	W/Zr*ат.	C**, мас. %	
	Zr	O	W	C					
Исходный	21.4	66.3	3.9	8.3	4.2	0.18	0.22	0.1	
Испытанные	в гептане, 170°C	19.9	61.6	3.4	15.1	2.1	0.17	0.22	0.4
	в смеси гептан-бензол, 200°C	20.9	59.7	3.8	15.5	1.8	0.18	0.22	0.4
	в смеси гептан-бензол, 250°C	19.9	58.7	3.6	17.8	2.8	0.18	0.20	0.6

Примечание: * данные рентгеноспектрального анализа; ** данные химического весового анализа.

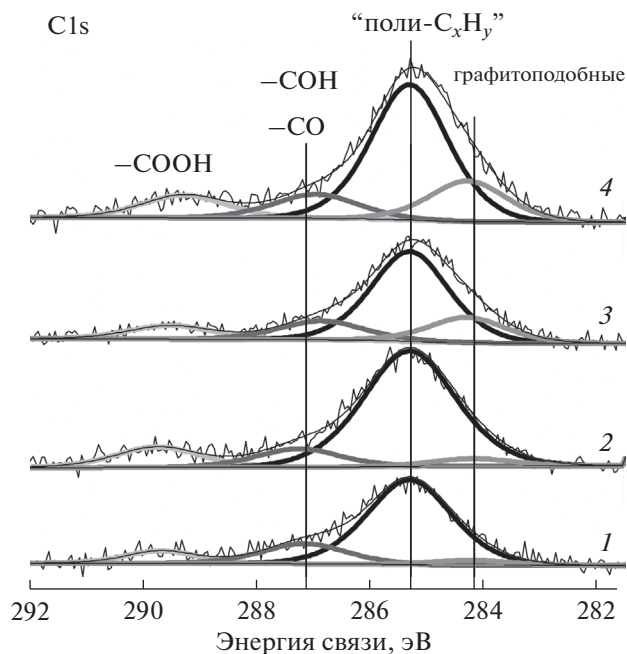


Рис. 3. РФЭ – спектры C(1s) исходного (1) Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализатора и испытанного (2–4) в реакции изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом: 2 – гептан, 200°C; 3 – смесь гептан-бензол, 200°C; 4 – смесь гептан-бензол, 250°C.

ливающихся в процессе хранения катализаторов, что отмечалось ранее и для сульфатциркониевых катализаторов [18, 22]. Содержание углерода на поверхности испытанных катализаторов возрастает с повышением температуры реакции.

При разложении РФЭ-спектра C1s было выделено четыре компонента, соответствующие различным состояниям углерода на поверхности катализатора (рис. 3).

Отнесение спектральных проявлений к определенному типу структуры углеродистых образований сделано нами на основе ряда публикаций, посвященных изучению углеродистых отложений, образующихся на аналогичных катализаторах (сульфатциркониевых, платиновой черни) в реакциях изомеризации легких алканов. Для всех исследуемых образцов в РФЭ-спектрах наиболее интенсивный пик с энергией связи 285.3 эВ может быть отнесен к углероду в *sp*³-гибридном состоянии, связанному с атомами углерода и водорода, и характеризует алифатические полимеры типа “поли-С_xН_y” [18, 22, 24, 25].

Компоненты с большей энергией связи 286.9–289.7 эВ соответствуют углероду, химически связанному с кислородом [22, 24, 25]. Так, пик с энергией связи 286.9–287.2 эВ может принадлежать атомам углерода эфирных и/или спиртовых групп. Компоненту с энергией связи более 289.2–289.7 эВ можно отнести к окисленным углеродсодержа-

щим отложениям, содержащим карбоксильные группы (–COOH) или(и) карбонат-ионам.

В спектре C1s асимметрия и интенсивность в области низких энергий связи может быть описана максимумом с энергией связи около 284.3 эВ, площадь которого значительно увеличивается для катализаторов, испытанных в смеси гептана с бензолом. Такие энергии связи характерны для углерода в *sp*²-гибридном состоянии (ароматические молекулы, графитоподобные образования и т.п.). Учитывая, что классический пиролитический трехмерный графит характеризуется большей величиной энергии связи (284.6 эВ) [24], а адсорбированные молекулы бензола удаляются с поверхности после каталитических экспериментов, а также данные работ [24, 25, 30] по образованию таких структур при изомеризации гексана, мы полагаем, что эти компоненты принадлежат, по видимому, разупорядоченным графитоподобным отложениям. Относительно детальной структуры таких образований в работе [24] делается предположение, что они могут иметь плоскую структуру типа графена и являться предшественниками графита. Возможно, при более длительной эксплуатации катализаторов может происходить их трансформация в графит.

Содержание различных типов углеродсодержащих отложений в зависимости от условий каталитических испытаний представлено на рис. 4.

Видно, что катализаторы, испытанные в реакции изомеризации гептана, характеризуются повышением доли продуктов уплотнения типа “поли-С_xН_y” по сравнению с исходными. При добавлении к гептану бензола наблюдается значительное увеличение количества графитоподобных отложений.

Таким образом, исследование Pt/WO₄²⁻/ZrO₂-катализаторов в гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом показало, что в начальный период, до выхода на квазистационарный режим, происходят принципиальные изменения каталитических свойств. Наблюдается уменьшение общей активности и одновременное возрастание селективности по изомеризованным продуктам. Рост селективности по изомерам сопровождается снижением селективности по продуктам крекинга, что свидетельствует о “выключении” наиболее кислых центров на поверхности катализатора. Повышение температуры реакции и добавление бензола приводит к более резкому уменьшению конверсии гептана со временем. Динамика гидрирующей активности (конверсии бензола) зависит от температуры реакции. При 200–225°C происходит полное гидрирование бензола до циклогексана с последующим частичным превращением в МЦП независимо от времени. При более высокой температуре 250–280°C гидрирующая активность снижается со временем, что свидетельствует о дезактивации платиновых центров. Фазовый состав

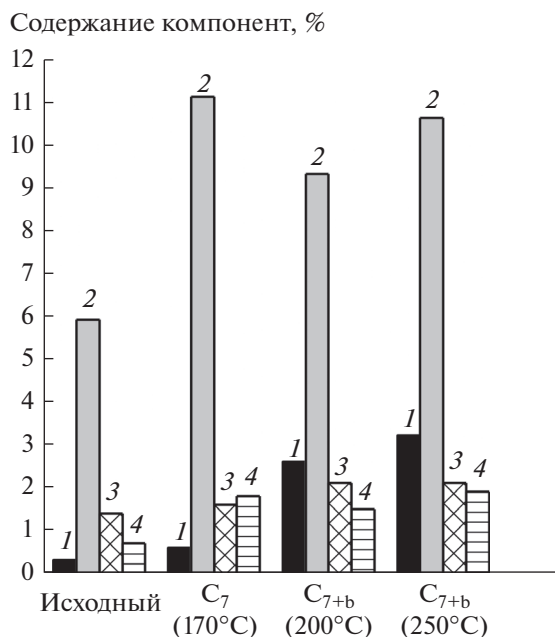


Рис. 4. Содержание углеродсодержащих компонент в исходном $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализаторе и испытанном в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом: 1 – графитоподобная компонента; 2 – “поли- C_xH_y ”; 3 – $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ – и $-\text{C}-\text{OH}$; 4 – COOH .

$\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -катализаторов не изменяется в процессе испытания. Активная фаза катализатора – твердый раствор катионов вольфрама в тетрагональном диоксиде циркония – по данным РФА и РФЭС, проявляет стабильность в условиях каталитических реакций. Текстуальные характеристики катализаторов, включая удельную поверхность, после испытания в реакции изомеризации изменяются незначительно. Показано, что в процессе эксплуатации на поверхности катализатора происходит накопление углеродсодержащих продуктов уплотнения. Их структура зависит от состава реакционной среды. По данным РФЭС, для катализаторов, испытанных в реакции изомеризации гептана, углеродистые отложения представлены преимущественно алифатическими полимерами типа “поли- C_xH_y ” и небольшим количеством окисленных углеродистых отложений, содержащих гидроксильные, эфирные и карбоксильные группы. При добавлении к гептану бензола обнаружено присутствие в заметном количестве графитоподобных углеродистых отложений. Совокупность данных по динамике каталитических свойств и структуре углеродсодержащих отложений позволяет полагать, что причиной антибатного изменения конверсии гептана и селективности по изомерам является блокирование (“выключение”) активных центров с высокой кислотностью преимущественно алифатическими полимерами. При добавлении бензола снижение как кислотной, так и гидрирующей активности, по-

видимому, обусловлено также образованием графитоподобных отложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hino M., Arata K. // Appl Catal A. 1998. V. 169. P. 151.
- Hattori H. // Top Catal. 2010. V. 53. P. 432.
- Song X., Sayari A. // Cat. and Rev. Sci. Eng. 1996. V. 38. № 3. P. 329.
- Yasakova E.A., Sitdikova A.V., Akhmetov A.F. // Neftegazovoe delo. 2010. № 1. P. 24.
- Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 2. P. 104.
- Shang S., Xu X., Xie P., Yue Y., Hua W., Gao Z. // Chinese J. of Catal. 2013. V. 34. P. 898.
- Busto M., Grau J.M., Vera C.R. // Appl. Catal. A. 2010. V. 387. P. 35.
- Grau J.M., Vera C.R., Benitez V.M., Yori J.C. // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 1680.
- Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2014. V. 113. P. 69.
- Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Solovov L.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. P. 1609.
- Cortes-Jacome M.A., Angeles-Chavez C., Lopes-Salinas E. // Appl. Catal. A. 2007. V. 318. P. 178.
- Kuba S., Lukinskas P., Ahmad R., Jentoft F.C., Grasselli R.K., Gates B.C., Knozinger H. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 376.
- Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia E. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 630.
- Triwahyono S., Yamada T., Hattori H. // Appl. Catal. A. 2003. V. 242. P. 101.
- Sohn J.R., Park M.Y. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 6140.
- Li B., Gonzalez R.D. // Catal. Today. 1998. V. 46. P. 55.
- Kim S.Y., Goodwin Jr J.G., Galloway D. // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 21.
- Resofszki G., Muhler M., Sprenger S., Wild U., Paal Z. // Appl. Catal. A. 2003. V. 240. P. 71.
- Manoli J.M., Potvin C., Muhler M., Wild U., Resofszki G., Buchholz T., Paal Z. // J. Catal. 1998. V. 178. P. 338.
- Li C., Stair P.C. // Catal. Lett. 1996. V. 36. P. 119.
- Morterra C., Cerrato G., Pinna F., Signoretto M., Strukul G. // J. Catal. 1994. V. 149. P. 181.
- Yang Y.C., Weng H.S. // J. Mol. Catal. A-Chem. 2009. V. 304. P. 65.
- Paal Z., Wild U., Muhler M., Manoli J.M., Potvin C., Buchholz T., Sprenger S., Resofszki G. // Appl. Catal. A. 1999. V. 188. P. 257.
- Rodriguez N.M., Anderson P.E., Wootsch A., Wild U., Schlögl R., Paal Z. // J. Catal. 2001. V. 197. P. 365.
- Paal Z., Schlögl R., Ertl G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 8. P. 1179.
- Paal Z., Xu X.L., Paal-Lukacs J., Vogel W., Muhler M., Schlögl R. // J. Catal. 1995. V. 152. P. 252.
- Comelli R.A., Canavese S.A., Querini C.A., Figoli N.S. // Appl. Catal. A. 1999. V. 182. P. 275.
- Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I. // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 341.
- Kuznetsova L.N., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N., Tarasova L.S. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 57.
- Belton D.L., Schmiegel S. // Surf. Sci. 1990. V. 233. P. 131.