

УДК 665.656:542.973

DOI: 10.15372/ChUR20170114

Влияние температуры восстановления катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ на изомеризацию *n*-гептана

В. А. ШКУРЕНКО¹, М. Д. СМОЛИКОВ^{1,2}, С. С. ЯБЛОКОВА¹, Д. И. КИРЬЯНОВ¹, Т. И. ГУЛЯЕВА¹, Е. А. ПАУКШТИС³, А. С. БЕЛЫЙ^{1,2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

E-mail: shkurenok@ihcp.ru

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

Аннотация

Изучено влияние температуры восстановления катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ (200–500 °С) на показатели реакции изомеризации *n*-гептана. Установлено, что при восстановлении катализатора Pt/WO₃/ZrO₂ в области температур 250–300 °С достигается максимальный выход целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров *n*-гептана (27–31 мас. %). Повышение температуры восстановления катализатора до 400–500 °С приводит к увеличению количества льюисовских кислотных центров в 1.6–1.7 раза за счет частичного восстановления атомов вольфрама на поверхности WO₃/ZrO₂, что способствует увеличению активности катализатора. При этом селективность по целевым продуктам снижается из-за усиления побочных реакций крекинга гептанов.

Ключевые слова: *n*-гептан, изомеризация, вольфраматсодержащий диоксид циркония, платина

ВВЕДЕНИЕ

Требования, предъявляемые к товарным автомобильным бензинам, выпускаемым в обращение на территории Российской Федерации, устанавливаются техническим регламентом таможенного союза [1]. Для выполнения требований содержание ароматических углеводородов в бензинах экологического класса 5 не должно превышать 35 об. % (в том числе бензола – не более 1 об. %). Ввиду высокого содержания ароматических углеводородов (на уровне 60–80 мас. %) в базовом компоненте бензинов российских НПЗ – риформате – необходим дополнительный источник высокооктанового неароматического компонента при компаудировании товарного топлива. Таким компо-

нентом является изомеризат, который преимущественно состоит из изоалкановых углеводородов с высокими октановыми характеристиками.

В данной работе предлагается выделение фракции 65–100 °С, содержащей преимущественно гептаны, из широкой бензиновой фракции с температурой начала кипения (н. к.) 180 °С и направление ее на изомеризацию.

В качестве катализаторов изомеризации *n*-гептана (модельное сырье) эффективны системы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония с нанесенными металлами платиновой группы [2–4].

Вопросы о закономерностях формирования, строения кислотных центров систем на основе WO₃/ZrO₂ обсуждаются в работах [2, 5–10].

Готовый катализатор представляет собой композицию вольфраматсодержащего диоксида циркония и нанесенного на него металлического компонента (как правило, Pt, Pd). Для обеспечения активной работы катализатора его необходимо предварительно восстанавливать водородом.

Процессам, происходящим при восстановлении водородом систем WO_3/ZrO_2 , уделено внимание в работах [11, 12]. Вместе с тем влияние условий восстановления WO_3/ZrO_2 с нанесенным металлическим компонентом на каталитические показатели реакции изомеризации *n*-гептана в литературе не рассматривается. В этой связи цель данной работы – исследование влияния температуры восстановления катализатора Pt/ WO_3/ZrO_2 на реакцию изомеризации *n*-гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Гидроксид циркония получали путем осаждения при добавлении раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ к водному раствору аммиака при постоянном значении pH (9.5 ± 0.5) и интенсивном перемешивании. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч, затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на ионы Cl^- и высушивали при $100^\circ C$ в течение 5 ч. WO_3/ZrO_2 получали анионным модифицированием гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ (Aldrich, >85 мас. % WO_3), с последующей формовкой, сушкой при $120^\circ C$ в течение 3 ч и прокалкой на воздухе при $950^\circ C$ в течение 2 ч. Pt/ WO_3/ZrO_2 получали пропиткой WO_3/ZrO_2 водным раствором H_2PtCl_6 заданной концентрации для получения необходимого содержания платины в катализаторе (1 мас. %) и последующей сушкой при $120^\circ C$ в течение 3 ч. Образцы прокаливали в токе воздуха при $450^\circ C$ в течение 1 ч. Полученный катализатор обозначили как Pt/*x*WZ(*T*), где *x* – содержание WO_3 в катализаторе, мас. %; W – WO_3 , Z – ZrO_2 , *T* – температура прокалики WZ.

Изомеризация *n*-гептана

Изомеризацию *n*-гептана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором с неподвижным слоем катализатора (2 см^3 , фракция 0.2–0.7 мм). До проведения реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при $200\text{--}500^\circ C$ в течение 3 ч. Условия испытаний: $t = 140\text{--}220^\circ C$, $P = 1.5\text{ МПа}$, молярное отношение $H_2/CH = 3 : 1$, ОСПС = 1 ч^{-1} .

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. Мерой активности катализаторов служила степень конверсии *n*-гептана. Селективность изомеризации определяли как отношение выхода суммы изомеров гептана к выходу всех продуктов реакции.

Термопрограммируемое восстановление

Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) проводили на приборе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности. Образцы восстанавливали в токе 10 об. % H_2 в аргоне со скоростью нагрева $10^\circ C/\text{мин}$ до $450^\circ C$ и регистрировали спектры поглощения водорода.

ИК-спектроскопия

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул пиридина на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300. Для регистрации спектров образцы прессовали в таблетки без связующего с плотностью $(20\text{--}35) \cdot 10^{-3}\text{ г}/\text{см}^2$. Таблетку помещали в кювету, в которой проводили предварительную обработку образца при повышенных температурах и адсорбцию пиридина. Все таблетки катализаторов предварительно вакуумировали при $300\text{--}500^\circ C$ в течение 1.5 ч. Адсорбцию пиридина проводили при $150^\circ C$ в течение 15 мин, затем физадсорбированный пиридин откачивали в течение 1 ч при той же температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [4, 13, 14] мы исследовали влияние состава и условий приготовления платиносодержащего катализатора на основе WO₃/ZrO₂ на реакцию изомеризации *n*-гептана. Установлено, что максимальный выход целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) гептана – достигается на катализаторе с содержанием 25 мас. % WO₃, 1 мас. % Pt при температуре прокалики носителя WO₃/ZrO₂ 950 °С.

В связи с этим катализатор Pt/25WZ(950) выбран нами в качестве базового образца для исследования влияния температуры восстановления катализатора на реакцию изомеризации *n*-гептана. Температуру восстановления варируют в диапазоне 200–500 °С. Результаты каталитических испытаний приведены на рис. 1–3.

Видно, что повышение температуры восстановления катализатора от 200 до 500 °С приводит к увеличению его активности, о чем свидетельствует сдвиг графиков конверсии в сторону более низких температур (см. рис. 1).

В зависимости от селективности по изомерам гептана катализаторы можно разделить на две группы (см. рис. 2): с температурами восстановления в области 200–350 и 400–500 °С. Для катализаторов первой группы при степени конверсии 80–85 % селективность находится на уровне 85–95 %. Для данной груп-

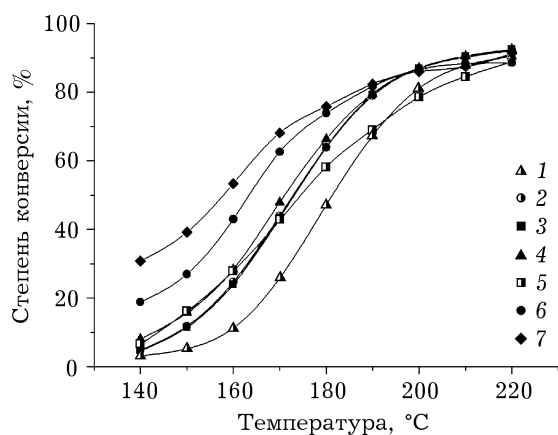


Рис. 1. Температурная зависимость степени конверсии *n*-гептана для катализатора Pt/25WZ(950), восстановленного при температурах 200 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 °С (7).

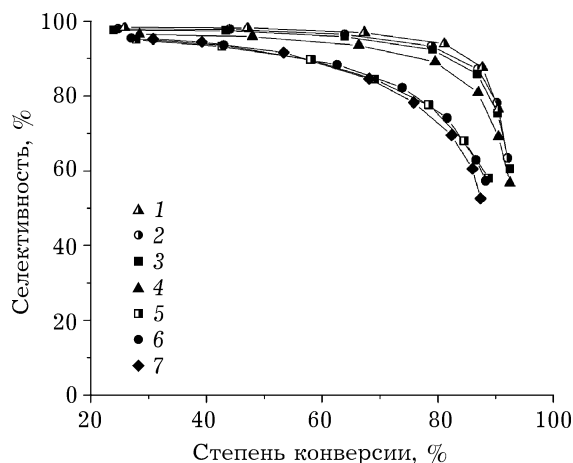


Рис. 2. Зависимость селективности от степени конверсии *n*-гептана для катализатора Pt/25WZ(950), восстановленного при температурах 200 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 °С (7).

пы катализаторов выход высокооктановых ДТМЗ-изомеров максимален и равен 27–31 мас. % (см. рис. 3).

При повышении температуры восстановления до 400–500 °С селективность катализаторов заметно снижается и при той же степени конверсии (80–85 %) составляет 65–75 %. Выход ДТМЗ снижается на 7–10 мас. % и равен 20–21 мас. %.

На рис. 4 представлены спектры ТПВ для образца 25WZ(950) без платины и после ее нанесения. Для WO₃/ZrO₂ на кривой ТПВ по-

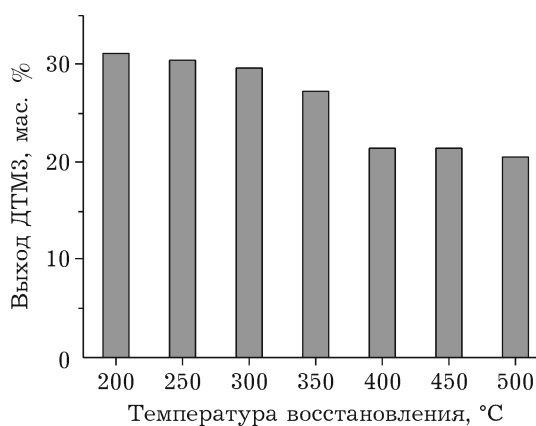


Рис. 3. Выход ди- и триметилзамещенных (ДТМЗ) изомеров гептана в зависимости от температуры восстановления Pt/25WZ(950).

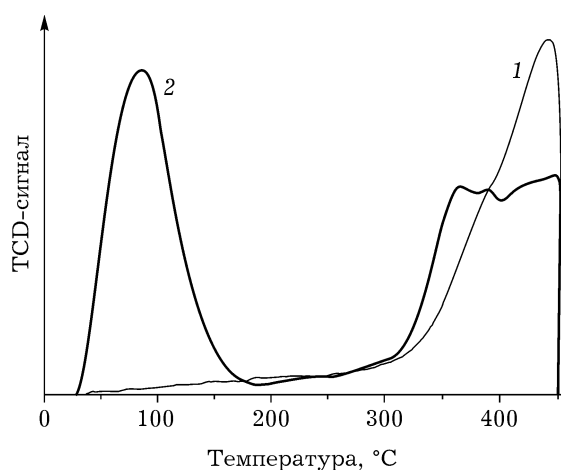


Рис. 4. Термопрограммируемое восстановление образцов на основе WO_3/ZrO_2 : 1 – 25WZ(950), 2 – Pt/25WZ(950).

глощение водорода выше 300°C относится к частичному восстановлению атомов вольфрама: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9}$ [11, 12].

Для платиносодержащего образца профиль ТПВ характеризуется наличием двух областей восстановления: первая – до 250°C , в которой происходит восстановление платины [12, 15, 16]; вторая область характеризует процессы восстановления вольфрама и соответствует температурам выше 300°C [11, 12]. Предполагается, что температурный максимум восстановления в первой области при 85°C относится к восстановлению Pt^{4+} до Pt^{2+} [15, 17]. Область восстановления выше 300°C , характеризующая процессы восстановления вольфрама, претерпевает качественное изменение, что может свидетельствовать о взаимодействии атомов платины с поверхностными атомами вольфрама.

Предполагается [11, 12], что восстановление в системах WO_3/ZrO_2 проходит ступенчато по схеме: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$. Первая стадия протекает при $300\text{--}500^\circ\text{C}$, вторая – в области температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$, а при 750--

850°C диоксид вольфрама восстанавливается до металлического W.

Влияние температуры восстановления катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ на его кислотные свойства исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве зонда молекул пиридина (табл. 1). Видно, что в катализаторах $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ после восстановления водородом присутствуют брэнстедовские (п. п. 1538 см^{-1}) и два типа льюисовских кислотных центров (п. п. $1445\text{--}1446$ и $1452\text{--}1453\text{ см}^{-1}$).

С увеличением температуры восстановления катализатора от 300 до 500°C общее число кислотных центров практически не изменяется и составляет $72\text{--}74$ мкмоль/г, при этом число БКЦ уменьшается в 1.3 раза (с 48 до 36 мкмоль/г), а количество слабых и более сильных ЛКЦ увеличивается в 1.6–1.7 раза.

Из данных ТПВ (см. рис. 4) и ИКС (см. табл. 1) можно заключить, что восстановление платиносодержащего вольфраматциркониевого катализатора при температуре выше 300°C сопровождается формированием дополнительного числа ЛКЦ в результате частичного восстановления атомов W на поверхности катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что повышение температуры восстановления катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ до 500°C приводит к снижению количества кислотных центров Брэнстеда и росту числа кислотных центров льюисовского типа, в результате чего активность катализатора увеличивается, а селективность по изомерным продуктам снижается вследствие развития побочных реакций крекинга гептанов.

Наилучшие показатели реакции изомеризации *n*-гептана достигаются в присутствии катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, восстановленного при

ТАБЛИЦА 1

Кислотные свойства катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ по данным ИКС адсорбированного пиридина

Температура восстановления Pt/WZ, °C	ЛКЦ-1		ЛКЦ-2		БКЦ	
	мкмоль/г	$\nu, \text{ см}^{-1}$	мкмоль/г	$\nu, \text{ см}^{-1}$	мкмоль/г	$\nu, \text{ см}^{-1}$
300	21	1445	3	1453	48	1538
500	33	1446	5	1452	36	1538

250–300 °С. В данной области температур завершаются процессы восстановления платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы “У.М.Н.И.К.” (договор №6685ГУ/2015 от 14.07.2015 (код 0010723)) и РФФИ и Правительства Омской области (грант № 16-43-550196 p_a).

ТПВ-исследование проведено с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011.
- 2 Khurshid M., Al-Daous M. A., Hattori H., Al-Khattaf S. S. // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. Vol. 362. P. 75.
- 3 Jermy B. R., Khurshid M., Al-Daous M. A., Hattori H., Al-Khattaf S. S. // *Catal. Today.* 2011. Vol. 164. P. 148.
- 4 Shkurenok V. A., Smolikov M. D., Yablokova S. S., Kiryanov D. I., Belyi A. S., Paukshtis E. A., Leonteva N. N., Gulyaeva T. I., Shilova A. V., Drozdov V. A. // *Proc. Eng.* 2015. Vol. 113. P. 62.
- 5 Кузнецова Л. И., Казбанова А. В., Соловьев Л. А., Михлин Ю. Л., Паукштис Е. А., Кузнецов П. Н. // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86, № 10. С. 1719.
- 6 Cortés-Jácome M. A., Angeles-Chavez C., Lopez-Salinas E., Navarrete J., Toribio P., Toledo J. A. // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. Vol. 318. P. 178.
- 7 Angeles-Chavez C., Cortés-Jácome M. A., Torres-Garcia E., Toledo-Antonio J. A. // *J. Mat. Res.* 2006. Vol. 21. P. 807.
- 8 Karim A. H., Triwahyono S., Jalil A. A., Hattori H. // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. Vol. 433–434. P. 49.
- 9 Song K., Zhang H., Zhang Y., Tang Y., Tang K. // *J. Catal.* 2013. Vol. 299. P. 119.
- 10 Zhou W., Ross-Medgaarden E. I., Knowles W. V., Wong M. S., Wachs I. E., Kiely C. J. // *Nat. Chem.* 2009. Vol. 1. P. 722.
- 11 Barton D. G., Soled S. L., Meitzner G. D., Fuentes G. A., Iglesia E. // *J. Catal.* 1999. Vol. 181. P. 57.
- 12 Busto M., Benítez V. M., Vera C. R., Grau J. M., Yori J. C. // *Appl. Catal. A Gen.* 2008. Vol. 347. P. 117.
- 13 Shkurenok V. A., Smolikov M. D., Yablokova S. S., Kir'yanov D. I., Paukshtis E. A., Koscheev S. V., Gulyaeva T. I., Belyi A. S. // *Proc. Eng.* 2016. Vol. 152. P. 94.
- 14 Смоликов М. Д., Шкуренко В. А., Яблокова С. С., Кирьянов Д. И., Паукштис Е. А., Леонтьева Н. Н., Белый А. С., Дроздов В. А. // *Катализ в пром-сти.* 2016. Т. 16, № 5. С. 51.
- 15 Arribas M. A., Márquez F., Martínez A. // *J. Catal.* 2000. Vol. 190. P. 309.
- 16 Vaudagna S. R., Canavese S. A., Comelli R. A., Figoli N. S. // *Appl. Catal. A Gen.* 1998. Vol. 168. P. 93.
- 17 Larsen G., Lotero E., Parra R. D. // *Stud. Sci. Catal.* 1996. Vol. 101. P. 543.

