

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и  
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой


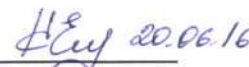
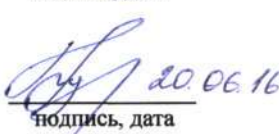

 В.П. Твердохлебов

«20» июня 2016 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

18.03.01 – «Химическая технология»

Характеристика физико-химических свойств катализаторов на основе  
вольфрамиррованного диоксида циркония после исследования в реакции  
изомеризации

Руководитель	 _____ 20.06.16 подпись, дата	к. х. н.	А.В. Казбанова
Выпускник	 _____ 20.06.16 подпись, дата		Е.С. Каскевич
Консультант	 _____ 20.06.16 подпись, дата	д. х. н.	П.Н. Кузнецов
Нормоконтролер	 _____ 20.06.16 подпись, дата	к. х. н.	А.В. Казбанова

Красноярск 2016


Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и  
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В.П. Твердохлебов

« 10 » мая 2016 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**в форме бакалаврской работы**

Студенту Каскевич Екатерине Сергеевне

Группа НБ 12-08 Направление (специальность) 18.03.01

«Химическая технология»

Тема выпускной квалификационной работы «Характеристика физико-химических свойств катализаторов на основе вольфрамированного диоксида циркония послед исследования в реакции изомеризации»

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10 мая 2016 г.

Руководитель ВКР А. В. Казбанова, к. х. н., доцент, Сибирский федеральный университет Институт нефти и газа

Исходные данные для ВКР технический регламент таможенного союза, государственный стандарт, научные статьи в журналах российского и зарубежного издания, учебно-методические пособия.

Перечень разделов ВКР Введение. 1 Литературный обзор. 2 Экспериментальная часть. 3 Результаты и обсуждения. Заключение. Список сокращений. Список использованных источников.

Перечень графического материала презентация Microsoft PowerPoint 13 слайдов.

Руководитель ВКР

  
подпись

А. В. Казбанова

Задание принял к исполнению

  
подпись

Е. С. Каскевич

«10» мая 20 16 г.

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Характеристика физико-химических свойств катализаторов на основе вольфрамированного диоксида циркония после исследования в реакции изомеризации» содержит 45 страниц текстового документа, 45 использованных источников, 8 иллюстраций, 4 таблицы, 10 формул.

ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР, ДЕЗАКТИВАЦИЯ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ, УГЛЕРОДИСТЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ, ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ.

Актуальность работы: Устойчивость к длительной работе относится к числу главных характеристик катализатора, которая зависит от большого числа факторов. Нестационарный характер каталитических процессов, обусловленный падением активности катализаторов вследствие процесса дезактивации, неизбежно приводит к необходимости регенерации катализаторов. Выяснение причин и последствий дезактивации, а также определение способов ее устранения или снижения являются важным аспектом в управлении процессами приготовления катализатора и его эксплуатации. Исследование причин дезактивации является одной из важных задач создания эффективных и стабильных катализаторов изомеризации.

В качестве объекта исследования были выбраны бифункциональные платиносодержащие катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами ( $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ).

Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических характеристик  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  катализаторов, после проведения реакций гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом.

Для выполнения этой цели в работе поставлены следующие задачи:

- исследование  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  катализатора в реакции изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом;
- определение структурных и текстурных характеристик исходного и

испытанного катализатора;

- исследование поверхностного слоя;
- интерпретация результатов исследования.

В результате работы было выполнено сравнительное исследование физико-химических характеристик исходных Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов и после их испытания в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Характеристика процесса изомеризации.....	7
1.2 Основы управления процессом каталитической изомеризации.....	10
1.3 Катализаторы изомеризации.....	14
1.4 Механизм процесса и реакции изомеризации.....	21
1.5 Дезактивация катализаторов изомеризации.....	26
2 Экспериментальная часть.....	28
2.1 Исходные вещества, методики приготовления катализаторов.....	28
2.2 Описание методик исследования каталитической активности, состава и структурных свойств катализаторов.....	29
3 Результаты и обсуждение.....	32
3.1 Каталитические свойства.....	32
3.2 Исследование фазового состава.....	35
3.3 Исследование текстурных характеристик.....	37
3.4 Исследование состояния поверхностного слоя.....	38
Заключение.....	40
Список сокращений.....	41
Список использованных источников.....	42

## ВВЕДЕНИЕ

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]. Для проведения процесса изомеризации 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. Значительный интерес для создания таких катализаторов представляют оксидные системы на основе платиносодержащего вольфрамированного диоксида циркония [5].

Процесс изомеризации парафинов относится к каталитическим превращениям углеводородов, осложненных быстрой дезактивацией катализаторов коксообразными продуктами, образующимися за счет побочных реакций. Падение активности катализатора неизбежно приводит к необходимости периодической регенерации и замены отработанного катализатора на свежий. По этой причине, как в России, так и за рубежом уделяется значительное внимание как непрерывному совершенствованию уже созданных и разработке новых активных, стабильных и селективных катализаторов изомеризации, так и мониторингу их свойств в ходе

эксплуатации, что дает возможность прогнозировать показатели процесса и длительность межрегенерационного пробега.



# 1 Литературный обзор

## 1.1 Характеристика процесса изомеризации

Процесс изомеризации является одним из основных путей получения высокооктановых экологически безопасных компонентов моторных топлив. В качестве сырья процесса используются низкооктановые компоненты – фракция н.к.-62°C, рафинаты каталитического риформинга, а также фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, получаемые с газофракционирующей установки (ГФУ) [6]. Процесс ведут в присутствии катализатора в среде водородсодержащего газа. В настоящее время в промышленности используют платиносодержащие катализаторы (0,2-0,5% металла) на основе цеолитов, хлорированного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония.

В России, где базовым процессом для производства высокооктановых бензинов является каталитический риформинг, отмечается значительное отставание от ведущих зарубежных стран по содержанию изомеризата в бензиновом фонде (1,5 % против 5 % в США и 3 % в Европе). В связи с принятием нового технического регламента, в России, начиная с 2002 года, наблюдается период активного ввода в эксплуатацию установок изомеризации на российских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

Процесс изомеризации пентан-гексановой фракции является главным рычагом, позволяющим сдвинуть производство автобензинов в России в область экологически чистых сортов. На рисунке 1.1.1 показана динамика ввода в эксплуатацию установок изомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

В последнее десятилетие Россия оказалась лидером по количеству построенных установок изомеризации. Компания «Роснефть» реализует проект нового завода на базе Туапсинского НПЗ. Это крупнейший проект по переработке нефти в России, сейчас на него приходится почти четверть всех инвестиций в отрасль. Установку изомеризации мощностью 800 тыс. тонн в год на данном НПЗ планируют ввести в эксплуатацию в 2016-2019 годы [7].

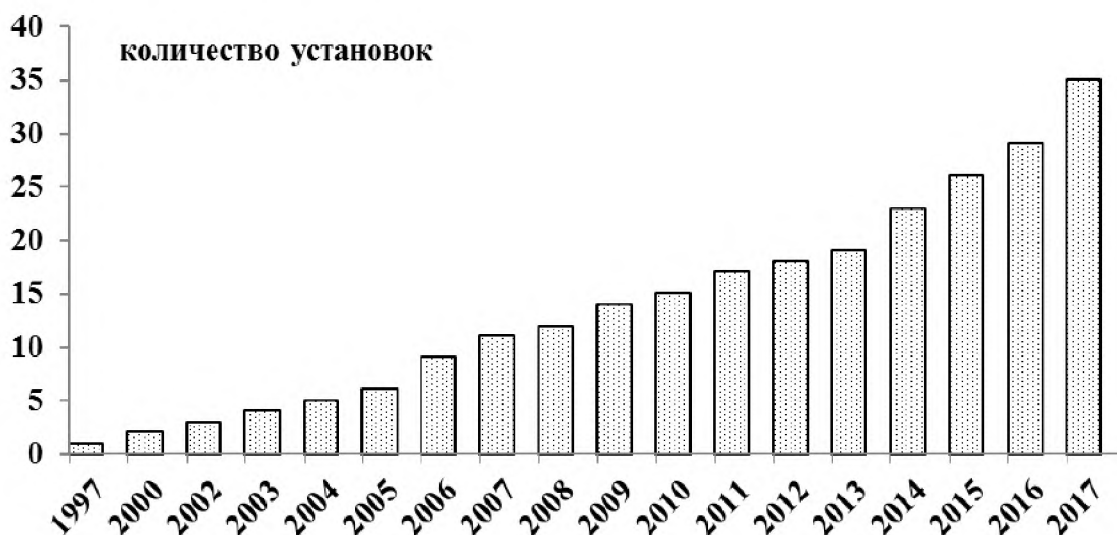


Рисунок 1.1.1 – Динамика ввода в эксплуатацию установок C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-изомеризации

До 2016-2017 года установки изомеризации планируется ввести на следующих нефтеперерабатывающих заводах: ЗАО «Рязанская НПК» – 800 тыс.т/год, ОАО «Новокуйбышевский НПЗ» – 280 тыс.т/год, ОАО «Газпромнефтехим-Салават» – 430 тыс.т/год, ОАО «Астраханский ГПЗ» – 300 тыс.т/год, ОАО «Орскнефтеоргсинтез» – 300 тыс.т/год [8].

Продукцией установок являются (в зависимости от схемы установки) изомеризаты разного состава с октановым числом от 79-82 до 91-92. Октановое число изомеризата можно увеличить с применением специальных технических решений, таких как деизопентанизация сырья перед изомеризацией, фракционирование или адсорбционное разделение изомеризата для выделения нормальных алканов и возвращения их в реактор [9].

В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению эксплуатационных и экологических характеристик топлив. При этом современные нормативы на автобензины существенно ограничивают содержание ароматических компонентов автобензинов, прежде всего бензола. Для соблюдения новых стандартов предлагается извлекать из сырья риформинга гептановую фракцию

(температура кипения 70-105°C) и использовать ее в процессе изомеризации. В настоящее время ведется разработка катализаторов для эффективного осуществления процесса. В отличие от пентан-гексановой фракции изомеризация гептановой фракции на известных промышленных катализаторах сопровождается интенсивным крекингом сырья [10].

За счет внедрения процесса изомеризации C<sub>7</sub>-фракции возможно дальнейшее увеличение выработки высококачественных бензинов. Использование данного процесса дает следующие преимущества:

- прежде всего, включение в схему переработки процесса изомеризации C<sub>7</sub>-фракции позволяет получать дополнительно от 10 до 15% высокооктанового неароматического автокомпонента. Фактически речь идет о замене ароматического концентрата, каким является риформат, на неароматический изомеризат и, как следствие, это приводит к снижению содержания ароматических углеводородов в товарных бензинах;

- еще более высокое значение процесс изомеризации C<sub>7</sub>-фракции приобретает в связи со значительным снижением концентрации бензола в автобензинах. Это обусловлено минимизацией бензолобразующих компонентов в сырье риформинга и, соответственно, сокращением бензола в риформате;

- повышение выработки товарных бензинов за счет увеличения селективности переработки широкой бензиновой фракции. Выделение фракции 70-105°C позволит увеличить селективность риформинга;

- возможность производства автобензинов по стандартам ЕВРО-5 без МТБЭ и других неароматических автокомпонентов или со значительным их сокращением.

## **1.2 Основы управления процессом каталитической изомеризации**

Основными технологическими параметрами процесса являются температура, давление, скорость подачи сырья и его состав.

Температура процесса изомеризации оказывает влияние на равновесный выход изомеров. Так, уменьшение температуры приводит к увеличению равновесного выхода изо-парафинов, но приблизиться к равновесному значению можно только при бесконечном времени пребывания сырья в зоне реакции или при очень низкой объемной скорости подачи сырья [6]. С другой стороны, повышение температуры способствует увеличению скорости реакции. Следовательно, при низкой температуре процесса выход изо-компонентов будет намного ниже равновесного из-за низкой скорости реакции, а при высоких температурах увеличение скорости реакции позволит приблизиться к равновесному выходу продуктов реакции. Таким образом, при высоких температурах выход изо-парафинов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакции. На рисунке 1.2.1 представлена зависимость конверсии н-парафинов от температуры реакции.

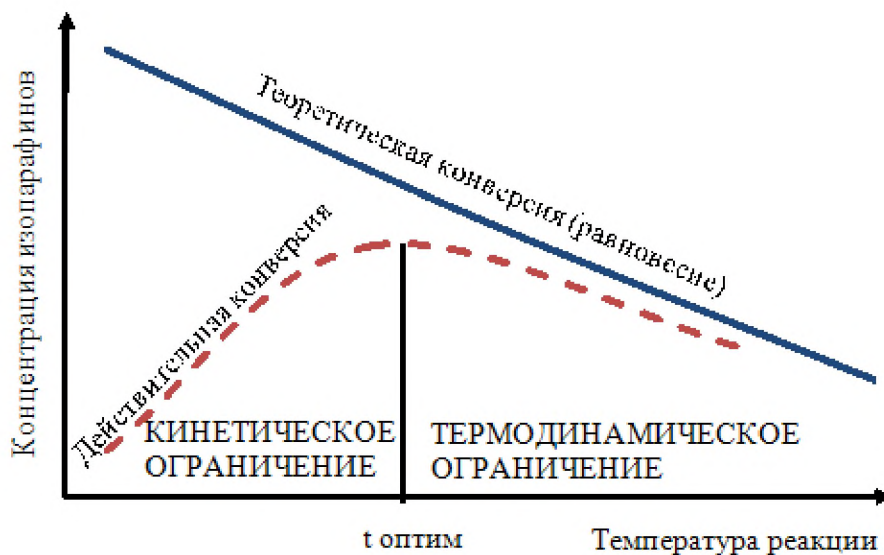
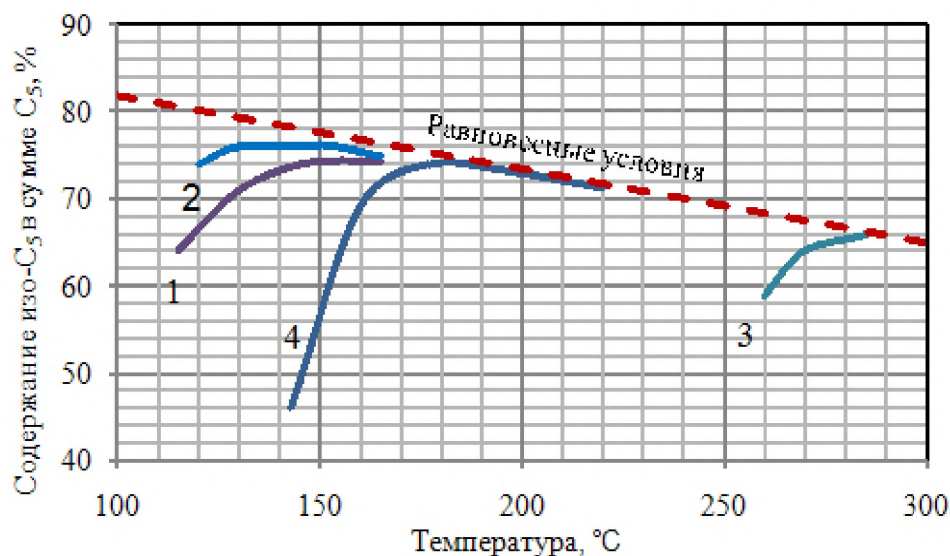


Рисунок 1.2.1 – Зависимость конверсии н-парафинов от температуры реакции

Сравнение различных типов катализаторов изомеризации по содержанию изо-пентанов в сумме пентанов от температуры представлено на рисунке 1.2.2.



- 1 – традиционный хлорированный катализатор на  $Al_2O_3$ ;
- 2 – высокоэффективный хлорированный катализатор на  $Al_2O_3$ ;
- 3 – цеолитный катализатор;
- 4 – катализатор на сульфатированном оксиде металла.

Рисунок 1.2.2 – Сравнительная характеристика катализаторов изомеризации

Степень превращения n-парафинов на цеолитных катализаторах низкая, так как лимитируется термодинамическим равновесием. В случае катализаторов на хлорированной окиси алюминия и на сульфатированных оксидах металла конверсия парафинов выше за счет высокого равновесного содержания изо-компонентов в продукте. С повышением температуры интенсивность реакции изомеризации возрастает, но до ограниченного равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких углеводородов  $C_1$ - $C_4$ . Гидрокрекинг сопровождается увеличением расхода водорода, тогда как выход изомеров снижается [11].

При постоянной степени превращения увеличение объемной скорости снижает глубину изомеризации, поскольку сокращается время контакта. Объемная скорость и температура имеют взаимное обратимое влияние на скорость изомеризации. Так, для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8-11°C. В результате того, что равновесная глубина дегидрирования нормальных алканов с увеличением числа атомов углерода в молекуле возрастает, скорость изомеризации с увеличением длины его углеродной цепи растет, но снижается селективность.

Давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации n-парафинов, но существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину изомеризации и повышает селективность процесса. Влияние давления на процесс изомеризации показано в таблице 1.2.1.

Таблица 1.2.1 – Влияние давления на изомеризацию n-гексана при мольном соотношении  $H_2:C_6H_{14} = 4:1$  и постоянном времени контакта

Давление, МПа	Температура, °С	Степень превращения, % моль.	Выход изогексанов, % моль.	Селективность, % моль.
0,63	316	60,7	49,8	0,82
2,2	316	32,0	31,3	0,98
2,2	344	65,6	59,2	0,90
4,9	318	14,5	13,1	0,91
4,9	345	33,5	31,0	0,93

Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора, так как уменьшается коксообразование [12]. Повышение давления выше 4 МПа не целесообразно, так как интенсивность коксообразования практически не изменяется, в то время как скорость изомеризации снижается, также несколько снижается селективность реакции.

В среде водорода реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе протекает стабильно. Это связано с явлениями адсорбции и диссоциации водорода на металле и переноса частиц водорода с металла на носитель. Имеют место также явления конкурентной адсорбции водорода и промежуточных ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, при этом часть этих соединений вытесняется водородом с поверхности катализатора, что также обеспечивает его стабильную работу.

Для разных катализаторов, используемых в процессах изомеризации, наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение реакции изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода. Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер после достижения определенной концентрации водорода на поверхности катализатора. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы парафинового углеводорода. При низком давлении водорода скорость реакции изомеризации определяется скоростью образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу путем вытеснения их с поверхности катализатора водородом.

Возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных концентраций промежуточных ненасыщенных соединений, тем самым водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода, выше определенного промежуточные соединения и водород, начинают конкурировать за участки поверхности, ответственные за протекание реакции, и дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции. В случае осуществления реакции на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, и на металлцеолитных катализаторах скорости реакций гидрокрекинга и диспропорционирования имеют максимальное значение в

отсутствие водорода, постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела и увеличиваются при дальнейшем его повышении.

Таким образом, существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, влияющих на активность, селективность и стабильность работы катализатора.

### **1.3 Катализаторы изомеризации**

Возможность изомеризации парафиновых углеводородов на хлориде алюминия была впервые обнаружена в 1933 г. К. Ненитцеску и А. Драганом, а в 1935 г. Б. Л. Молдавский открыл возможность увеличения скорости реакции изомеризации хлористым водородом, что предопределило практическое применение этой реакции [13]. Катализатор обеспечивал протекание реакции в термодинамически благоприятных условиях при 50-150°C. Эта температура способствовала образованию продуктов, обогащенных разветвленными изомерами.

Во время второй мировой войны в связи с дефицитом алкилата для приготовления высокооктанового авиационного бензина получили развитие процессы изомеризации н-бутана в изобутан на хлориде алюминия. Первая промышленная установка была введена в эксплуатацию фирмой Shell в 1941 г. Жидкофазный процесс изомеризации н-бутана осуществлялся на хлориде алюминия, растворенном в хлориде сурьмы. Температура процесса составляла 65-100°C, давление 2 МПа. К концу второй мировой войны в США были разработаны пять процессов изомеризации, которые отличались методом



введения хлорида алюминия в зону реакции, носителем для катализатора и/или его физическим состоянием.

Новый этап начался в 1949 г. и был связан с промышленным внедрением процесса каталитического риформинга. Получаемый в процессе побочный продукт, водородсодержащий газ, был значительно дешевле специально получаемого водорода на водородных установках. Его применение позволило снизить затраты процессов вторичной переработки нефти. Это послужило толчком для разработки процессов изомеризации парафиновых углеводородов при давлении водорода в паровой фазе и температуре 350-500°C. В качестве катализаторов использовали оксидные системы на основе хлорида алюминия и алюмосиликата, промотированные металлами восьмой группы. Начиная с 50-х годов процессы изомеризации получили распространение в России.

В 60-х гг. компаниями UOP, British Petroleum и ВНИИНефтехим были разработаны платиносодержащие катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного хлором. Применение данного типа катализаторов позволило снизить температуру процесса до 120-200°C, что обеспечило создание благоприятных термодинамических условий проведения процесса и позволило достигать более высоких выходов целевых продуктов.

Развитие направленных способов синтеза цеолитов типа морденит послужило основой для создания в 70-х годах процесса среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции. В этот период фирмой Shell был разработан и реализован процесс изомеризации парафиновых углеводородов на металлцеолитсодержащем катализаторе. Процесс проводился при 260-370°C и парциальном давлении водорода 1,5-2,5 МПа. Исследования реакции изомеризации парафиновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах проводились в это время во ВНИИНефтехим и ВНИИ НП под руководством Х. М. Миначева, и привели к созданию ряда металлсодержащих цеолитных катализаторов.

Современные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются бифункциональными и представляют собой каталитические системы

металл-носитель. В зависимости от активности, применяемые в промышленных процессах катализаторы, подразделяют на:

- высокотемпературные на основе фторированного оксида алюминия;
- среднетемпературные на основе цеолитов;
- низкотемпературные на основе хлорированного оксида алюминия;
- новый тип оксидных катализаторов на основе диоксида циркония, модифицированного сульфат-анионами.

Высокотемпературные катализаторы изомеризации представлены, в основном, фторированным оксидом алюминия с нанесенной платиной. К ним относятся, в частности, отечественные катализаторы типа ИП-62, ИП-82. В отличие от хлорированного оксида алюминия, фторированный оксид алюминия значительно менее активен в изомеризации. На катализаторах типа ИП процессы осуществляются при температурах 360-390°C, и в силу этого выход изомеризованных продуктов имеет значительные термодинамические ограничения. В настоящее время эти катализаторы мало распространены.

Среднетемпературные катализаторы составляют обширный класс бифункциональных катализаторов, которые содержат в качестве кислотного компонента декатионированный цеолит с нанесенными на его поверхность высокодисперсными металлическими частицами Ni, Co, Pt, Pd и других металлов. Цеолиты составляют особую группу кристаллических алюмосиликатов, имеющих упорядоченную структуру с бесконечным алюмосиликатным каркасом. Кристаллическая структура образована путем определенного сочленения тетраэдров  $AlO_4^{5-}$  и  $SiO_4^{4-}$ . Кристаллический каркас содержит каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. В цеолитных структурах трехвалентные катионы  $Al^{3+}$  замещают четырехвалентные катионы  $Si^{4+}$  в кислородных тетраэдрах. Возникший вследствие этого на алюмокислородных тетраэдрах отрицательный заряд компенсируется находящимися в полостях катионами металлов. Брутто состав представлен в формуле 1.3.1.



где  $n$  – валентность катиона щелочного или щелочноземельного металла (Me);

$x$  – число атомов алюминия;

$y$  – число атомов кремния;

$z$  – число молекул воды.

Компенсирующие катионы отличаются подвижностью и методом ионного обмена могут быть замещены на катионы других металлов, катионы аммония или протон.

Каталитическая активность цеолитов зависит от их кристаллического строения, природы и концентрации обменных катионов, от мольного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в каркасе и других свойств. Кислотные свойства связывают с наличием бренstedовских и льюисовских центров. К распространенным промышленным катализаторам относятся системы, содержащие металлическую Pt или Pd, нанесенные на цеолиты, в основном, на dealюминированный морденит с канальной структурой. В промышленности эти системы представлены катализатором IP-632 Французского института нефти, производитель Axens, катализатором процесса Hysopar фирмы Sud-Chemie, Z-700A производства Zeolyst. Среди отечественных разработок известны СИ-1 ОАО НПП «Нефтехим», ИПМ-02 ЗАО «Промышленные катализаторы», СИП-2а фирмы Олкат. Такие катализаторы способны осуществлять изомеризацию при температурах в области 250-300°C.

В целом следует отметить, что среднетемпературные цеолитсодержащие катализаторы бифункционального действия проявляют высокую устойчивость к примесям, содержащимся в сырье. В большинстве случаев не требуют глубокой осушки и очистки сырья: содержание воды и серы в сырье допускается до 100 млн<sup>-1</sup>. Легко регенерируются непосредственно в реакторе установки, срок эксплуатации достигает 10 лет с межрегенерационным периодом 2-3 года.

При всех технологических достоинствах их главный недостаток в относительно невысокой кислотной активности, в результате чего максимальный выход изомеров достигается в области повышенных температур, термодинамически неблагоприятных для образования изомеров с высокоразветвленной цепью и высокими октановыми числами.

Катализаторы низкотемпературной изомеризации на основе хлорированного оксида алюминия, представляют наиболее активную каталитическую систему. Для приготовления хлорированных катализаторов изомеризации используют  $\gamma$ - либо  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащие от 4% до 16% хлоридов и 0,25-0,5% платины.

В промышленности существует большое число катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия с нанесенной платиной [14]. На данных катализаторах процессы протекают при температурах в области от 140 до 200°C. Известны различные модификации процесса «Penex» фирмы UOP, осуществляемого на катализаторах типа I-8 и I-80 при 140-155°C и давлении 3 МПа. По данной технологии UOP в мире функционируют около 173 установок. Активная форма катализаторов представлена высокодисперсным хлорированным  $\gamma$ -оксидом алюминия, на поверхность которого нанесена платина в количестве 0,24% мас. В процессе «Penex» октановое число (ОЧ) типовой легкой нефти на катализаторе I-80 за один проход увеличивается от 65 до 83-84 пунктов по ИМ. Продукт с более высоким ОЧ (до 93 по исследовательскому методу) получают при использовании рециркуляции низкооктановых фракций углеводородов.

Следует подчеркнуть, что платинированные хлорированные катализаторы обеспечивают наиболее высокие показатели при изомеризации низкомолекулярных алканов  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ , по сравнению с другими промышленными катализаторами, благодаря высокой селективности и низким рабочим температурам. Однако такие катализаторы обладают рядом существенных недостатков. Системы очень чувствительны к примесям, содержащимся в сырье, что требует тщательной его очистки (содержание серы, воды,

кислородсодержащих и азотистых соединений не должно превышать 0,1-0,5 млн<sup>-1</sup>). В ходе изомеризации катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений, которые могут вызывать коррозию оборудования и требуют очистки отходящих газов от экологически опасного хлористого водорода. Катализаторы такого типа, как правило, не подвергаются регенерации.

В последние годы получают распространение катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного сульфат-анионами. Такие системы эффективны для изомеризации фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> в промежутке между низкими и средними температурами и активно применяются в промышленных процессах изомеризации.

Первым примером промышленной технологии изомеризации, основанной на применении нового циркониевого катализатора LPI-100, является процесс Пар-изом фирмы UOP. Первый промышленный процесс внедрен в США в результате реконструкции установки изомеризации с цеолитным катализатором. В России технология Пар-изом с использованием сульфатированного диоксида циркония реализована на ОАО «Ярославнефтеоргсинтез» для изомеризации гидроочищенной бензиновой фракции н.к.-180°C. Отечественный процесс «Изомалк», предназначенный для изомеризации легких бензиновых фракций на катализаторе СИ-2 на основе сульфатированного диоксида циркония, разработан фирмой НПП «Нефтехим».

В таблице 1.3.1 представлены основные характеристики процесса изомеризации на разных катализаторах.

Таблица 1.3.1 – Параметры и основные характеристики процесса изомеризации на разных катализаторах

Показатели	Платина		
	хлорированный оксид алюминия	на цеолите	сульфатированный диоксид циркония
Параметры процесса:			
- температура, °С	120-220	230-280	171-174
- давление, МПа	2,1-4,0	1,6-3,0	2,8-3,0
- объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	0,8-3,0	1,0-3,0	1,5
Выход изомеризата, %	98	93-97	98-99
Октановое число, ММ	82-83	78-80	83
Содержание в сырье, ppm, не более:			
- серы	0,5	0,5	10
- влаги	0,1-0,5	10	100

Представленные в работе промышленные катализаторы эффективны для изомеризации низкомолекулярных алканов – бутана и узкой фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> и мало эффективны для изомеризации алканов с числом атомов углерода C<sub>7</sub> и выше вследствие интенсификации реакции крекинга. Поэтому содержание в сырье этой фракции ограничивается на уровне не более 3-15% (в зависимости от модификации процесса). Ограничивается также содержание в сырье бензола до 1 %. Следует отметить, что именно n-алканы с числом атомов углерода 7 и более сильно ухудшают октановые характеристики автомобильных бензинов, поскольку имеют очень низкие октановые числа.

В литературе опубликован ряд работ [15-20] по изучению изомеризирующих свойств широкого круга других бифункциональных катализаторов в процессе изомеризации C<sub>7+</sub>. К таким катализаторам относятся цеолиты Beta [15, 16], высококремнистые цеолиты семейства пентасилов (ZSM-5) [17, 18], SAPO – нанесенные платиновые катализаторы [19, 20]. Показано, что реакция изомеризации алканов на данных катализаторах осуществляется преимущественно в области высоких температур выше 250°C, степень

превращения сырья не превышает 30% при селективности по изомерам порядка 60-80%. С увеличением степени превращения сырья неизбежно усиливаются реакции крекинга.

Особый интерес для изомеризации длинноцепных алканов вызывают контакты на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами [21-26].

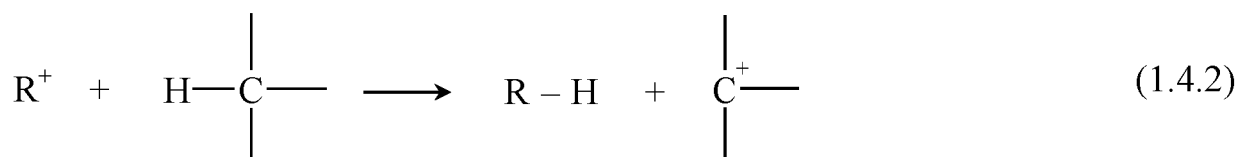
Отмечается, что в реакциях изомеризации алканов они в некотором отношении сходны с сульфатированными катализаторами, однако отличаются меньшей активностью, но более высокой селективностью [27, 28].

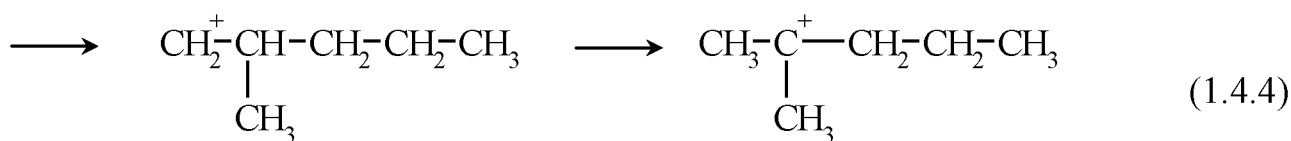
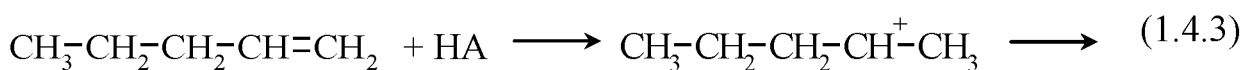
#### 1.4 Механизм процесса и реакции изомеризации

Изомеризационные превращения парафинов на бифункциональных платиносодержащих катализаторах протекают через ряд последовательных стадий, ускоряемых гидрирующим-дегидрирующим компонентом – металлической платиной – и кислотным компонентом [29]. Процесс начинается на платине, где исходный парафин дегидрируется до соответствующего олефина, как показано в схеме реакции 1.4.1:



В схеме реакции 1.4.2 образовавшийся олефин адсорбируется на протонных центрах, образуя карбениевый ион. Последний претерпевает скелетную изомеризацию в третичный карбениевый ион, как показано в схеме 1.4.3. С кислотного центра десорбируется изо-олефин, который затем диффундирует к металлическим центрам, где гидрируется в соответствующий изо-парафин по схеме реакции 1.4.4.





На катализаторах с очень сильной кислотностью все стадии реакции изомеризации могут происходить с участием одних кислотных центров, роль металлического компонента сводится к предотвращению их дезактивации коксовыми отложениями.

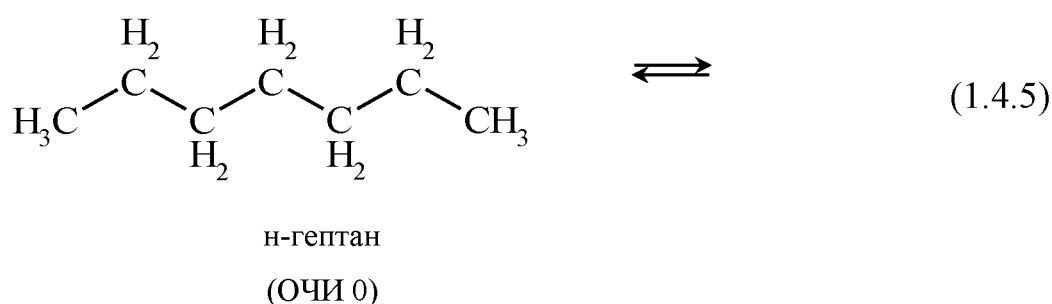
Изомеризация гептана осуществляется в основном по мономолекулярному механизму [30]. Первоначально происходит образование карбениевого иона. Карбениевый ион может быть образован взаимодействием гептана с кислотными центрами (льюисовскими или бренстедовскими), который затем претерпевает превращение в третичный карбениевый ион через образование циклопропильного катиона. Из третичного карбениевого иона образуются соответствующие монометилизомеры. Если число атомов углерода 7 и более, может иметь место расщепление карбениевого иона с образованием алкенов и карбениевых ионов с меньшим числом атомов углерода, что является одной из причин низкой селективности по изомерам в реакции изомеризации n-гептана. Вероятно, скорости изомеризации через протонирование циклопропильного катиона и расщепления зависят от стабильности соответствующего карбениевого иона. Разница в стабильности между третичными и вторичными карбениевыми ионами составляет 54 кДж/моль. Энергия активации расщепления 63 кДж/моль, а для реакции изомеризации протекающей через протонирование циклопропильного катиона 71 кДж/моль.

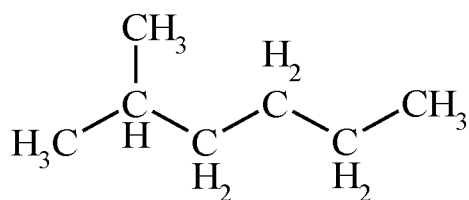
Наиболее распространенная схема механизма изомеризации на Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> предполагает дегидрирование парафина до олефина с последующим его протонированием, изомеризацией карбениевого иона и гидрированием изо-олефина [31-34].



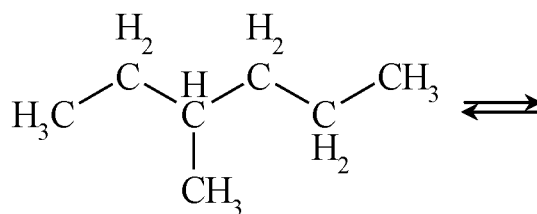
В работе [35] выявлена корреляция между каталитической активностью металла и его сродством к электрону. Металл проявляет электроноакцепторную способность, как и катализаторы окислительно-восстановительного типа. Поэтому необходимо учитывать протекание изомеризации не только на кислотных центрах, но и на окислительно-восстановительных. На окислительно-восстановительных центрах может осуществляться дегидрирование, причем электроны реагирующей молекулы далее переходят на ионы катализатора, имеющие вакантные d – орбитали. В результате образуется субстрат, промежуточный между радикалом и ионом. Этот субстрат может перегруппироваться через трехчленный или пятичленный (для гексанов и выше) цикл. Различие между схемами превращений углеводородов C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> и выше заключается в том, что в образовании трехчленного цикла участвуют два атома платины, а в образовании пятичленного – один. В обоих случаях, однако, наблюдаются временный отрыв атомов водорода и образование связи Pt–C, причем Pt может образовать как σ-, так и π-связь. На следующем после C<sub>5</sub>-циклизации этапе – разрыве цикла с образованием изомеров – должны участвовать другие атомы платины, причем для взаимодействия с ними требуется переориентация адсорбированной молекулы. Поэтому на единичном атоме платины нельзя осуществить изомеризацию парафинов.

Превращение н-гептана и основные продукты его изомеризации представлены в схеме реакции 1.4.5.



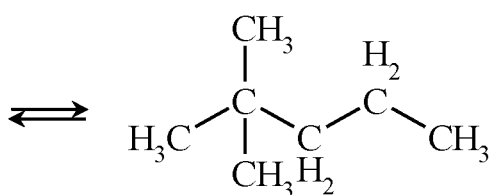


2-метилгексан  
(ОЧИ 42,4)

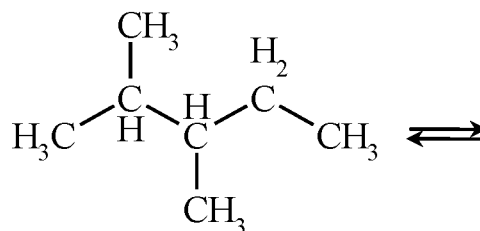


3-метилгексан  
(ОЧИ 52,0)

или

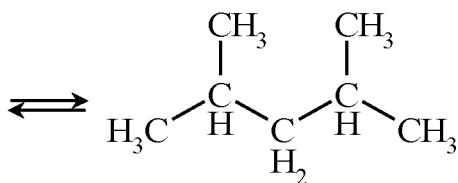


2,2-диметилпентан  
(ОЧИ 92,8)

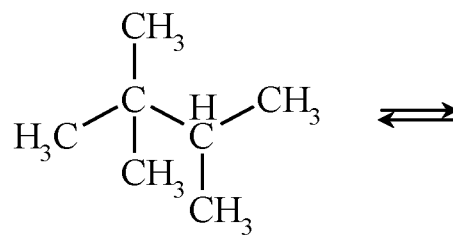


2,3-диметилпентан  
(ОЧИ 91,1)

или

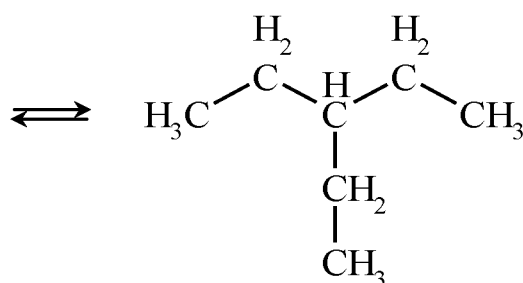


2,4-диметилпентан  
(ОЧИ 83,1)



2,2,3-триметилбутан  
(ОЧИ 105,7)

или



3-этилпентан (ОЧИ 65,0)

(1.4.5)

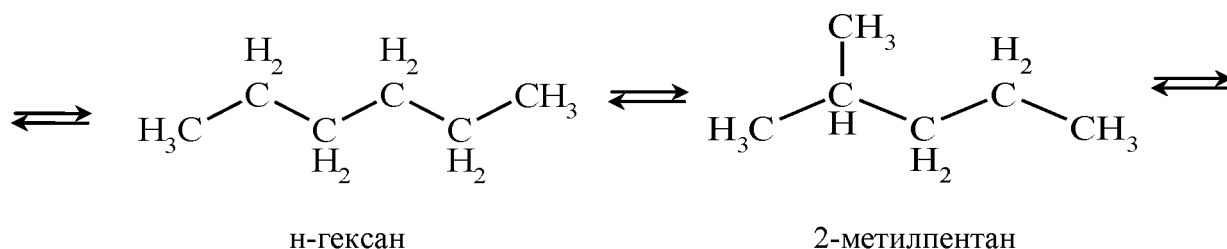
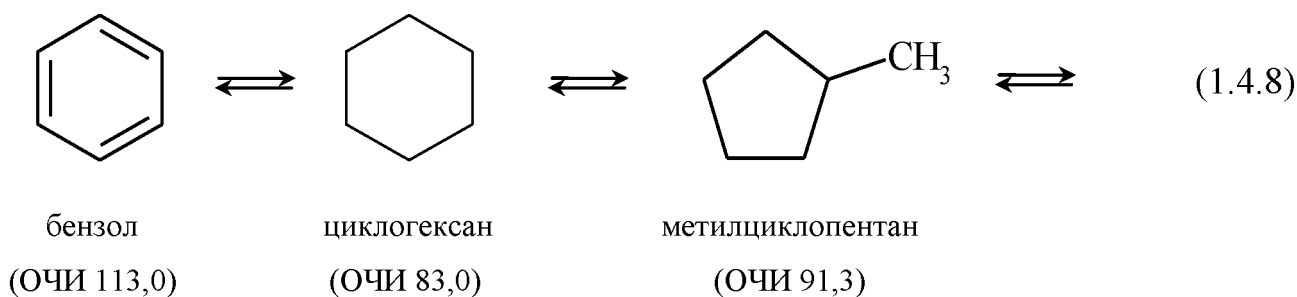
В процессе могут протекать побочные реакции. На схеме 1.4.6 показаны реакции гидрокрекинга.

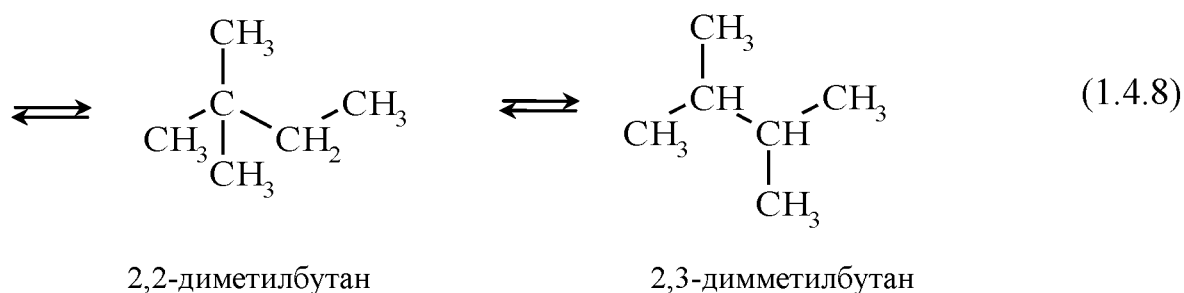


Реакции диспропорционирования представлены на схеме реакций 1.4.7.



Вместе с алканами в реакции изомеризации могут участвовать ароматические углеводороды. Реакции превращения бензола показаны в схеме реакций 1.4.8.





## 1.5 Дезактивация катализаторов изомеризации

Под дезактивацией понимается частичная или полная потеря активности катализатора под действием внешних факторов: давления, температуры, химических веществ. Выделяют 4 основные причины потери активности:

- отравление каталитическими ядами;
- спекание;
- унос активного компонента;
- закоксовывание.

Отравление катализатора – это снижение или потеря активности вследствие действия на него веществ, называемых каталитическими ядами. Происходит это по причине частичного или полного выключения активной поверхности катализатора. Отравление наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате адсорбции яда на активных центрах катализатора. Так, благородные металлы, входящие в состав активных бифункциональных катализаторов, могут отравляться серой. Поэтому её содержание в сырье, как правило, ограничивается и должно быть менее 0,0002%. Цеолитные катализаторы наиболее устойчивы к отравлению серой. Вода, содержащаяся в сырье, также является каталитическим ядом, поскольку она блокирует кислотные активные центры катализатора и снижает кислотную активность хлорированных оксидных систем, вытесняя с их поверхности галоген. Содержание воды в сырье ограничивают до  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  %. Снижение активности катализаторов может быть связано с накоплением тяжелых

металлов, что приводит не только к блокировке металлических и кислотных центров катализатора, но и к уменьшению размеров пор носителя, как наблюдалось в работе [36] в процессе эксплуатации алюмоплатинового катализатора.

Под действием высоких температур активность катализатора может снижаться за счет спекания активного компонента. Движущей силой этого процесса является разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц. Скорость спекания увеличивается с ростом температуры и с увеличением дисперсности металлов. Большое влияние на скорость спекания оказывает природа носителя, наличие примесей, как в металле, так и в носителе, способность металла образовывать соединения с компонентами реакционной среды.

Унос активных компонентов катализатора является еще одной причиной дезактивации. Происходит это вследствие высоких температур каталитических процессов, летучести компонента или его способности образовывать летучие соединения с реагентами. Так, в процессе эксплуатации катализаторов изомеризации алканов на основе платиносодержащего диоксида циркония, модифицированного сульфат-анионами, при температуре выше 250°C возможна потеря сульфат-ионов в результате процесса гидрирования с образованием сероводорода, восстановление катионов  $S^{6+}$  до  $S^{+4}$  с выделением  $SO_2$ .

Блокирование активных центров углеродсодержащими продуктами является одной из основных причин дезактивации катализаторов во многих процессах. При исследовании реакции изомеризации бутана [37] и гексана [38, 39] на  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  катализаторах было установлено образование на поверхности до 1,5 мас. % углеродсодержащих продуктов. В работе [40], посвящённой 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. Авторы работы [41] исследовали платиносодержащие вольфрамциркониевые

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 Каталитические свойства

В процессе исследования процесса изомеризации гептана на Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторах установлено, что зависимость выхода изо-гептанов от содержания вольфрамат-анионов имеет экстремальный характер. Максимальная конверсия 71,3% с селективностью 90,0% достигается при содержании 17,6 моль. % вольфрамат-анионов. Конверсия н-гептана и селективность по изомерам в зависимости от концентрации WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> представлена на рисунке 3.1.1. Образуются преимущественно метилгексаны и диметилпентаны с селективностью почти 90% при незначительном вкладе продуктов крекинга.

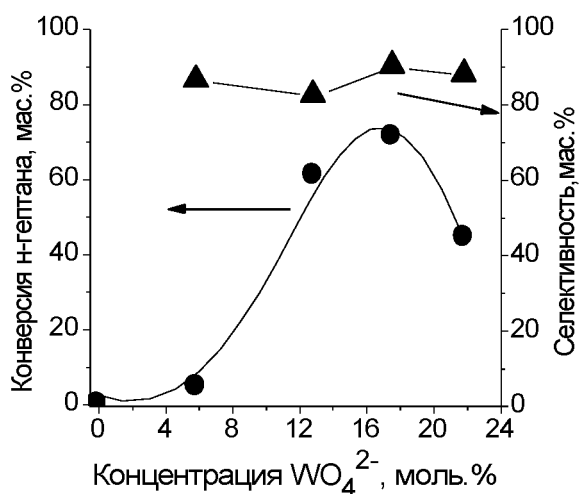


Рисунок 3.1.1 – Конверсия н-гептана и селективность по изомерам на Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> и в зависимости от концентрации WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Изучено влияние температуры прокаливания вольфрамированного гидроксида циркония на показатели каталитической активности Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> в реакции изомеризации н-гептана и продемонстрировано на рисунке 3.1.2. Установлено, что наибольшая степень превращения н-гептана 71,3-76,5% с

селективностью 90,9-93,3% достигается при температуре прокаливания 700 и 800°C.

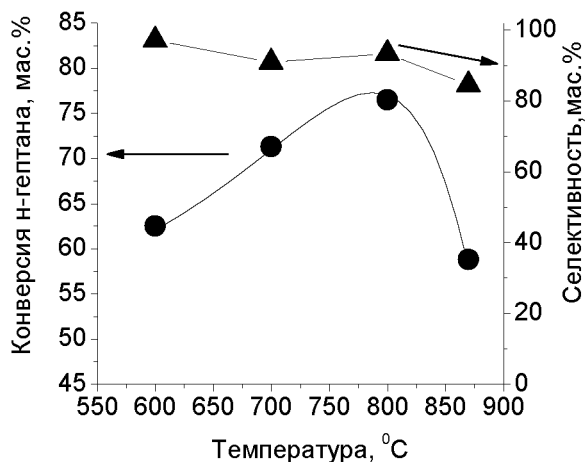


Рисунок 3.1.2 – Конверсия н-гептана и селективность по изомерам на Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> и в зависимости от температуры прокаливания катализаторов

Состав продуктов изомеризации н-гептана представлен преимущественно его моно- и диметилзамещенными изомерами. Соотношение углеводородов C<sub>3</sub>/ΣC<sub>4</sub> равно единице, что указывает на протекание кислотно катализируемого крекинга молекулы н-гептана.

Добавление в сырьё бензола снижает эффективность каталитического действия. Влияние температуры реакции изомеризации смеси н-гептана с бензолом представлено на рисунке 3.1.3 а) и б). При температуре 200°C величина конверсии н-гептана на наиболее активном катализаторе (содержание вольфрамат-анионов 17,6 моль. %, температура формирования оксидной фазы 800°C) составляет 60,8% при выходе изогептанов 44,2%. Повышение температуры изомеризации смеси гептана с бензолом до 280°C приводит к увеличению конверсии гептана, селективности по продуктам крекинга и уменьшению селективности по изо-гептанам. При 200 и 225°C наблюдается практически полное гидрирование бензола, независимо от времени реакции, до циклогексана (ЦГ), который затем подвергается изомеризации в

метилциклопентан (МЦП). При температуре выше 250°C степень гидрирования уменьшается.

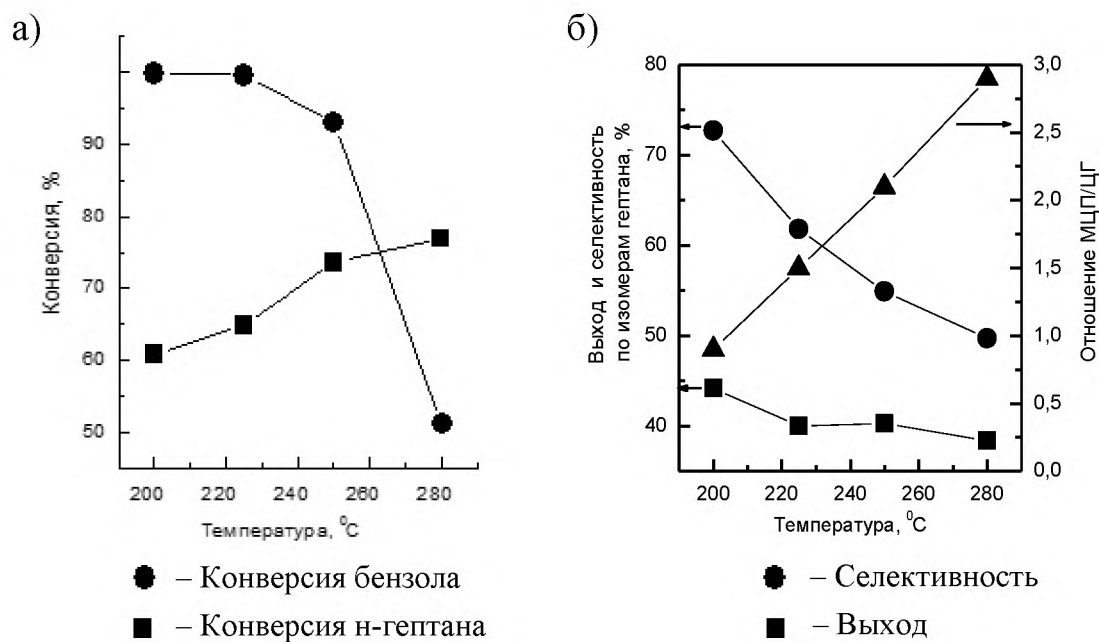


Рисунок 3.1.3 – Влияние температуры реакции изомеризации смеси н-гептана с бензолом (23,5 моль. %) на показатели активности Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

В процессе испытания Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов в реакциях изомеризации н-гептана и смеси н-гептана с бензолом наблюдается уменьшение конверсии н-гептана. Наиболее резкое падение происходит в начальный период. Через 120 минут работы катализатора показатели активности изменяются незначительно, достигается квазистационарный режим работы. Снижение активности сопровождается 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. С увеличением температуры до 250 и 280°C степень гидрирования бензола уменьшается, что может быть обусловлено частичной дезактивацией металлического компонента.



После реакции катализаторы имели черный цвет вероятно из-за образования углеродистых отложений на поверхности. Ряд авторов [43-45] полагают, что источниками углеродистых отложений на катализаторах в реакциях изомеризации, риформинга, гидрокрекинга являются метилциклопентан, а также алкилбензолы. Последние, по данным хроматографического анализа, в продуктах изомеризации на катализаторе Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> отсутствовали.

Для понимания наблюдаемого изменения каталитических свойств Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов были исследованы их физико-химические характеристики до и после испытаний в реакциях изомеризации.

### 3.2 Исследование фазового состава

На фазовый состав исследуемых катализаторов значительное влияние оказывает концентрация вольфрамат-анионов и температура формирования оксидной фазы [27, 28]. Модифицирование гидроксида циркония вольфрамат-анионами способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO<sub>2</sub> (t-ZrO<sub>2</sub>) в процессе термической обработки анион-модифицированного гидроксида. Доля t-ZrO<sub>2</sub> в исходных Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторах и испытанных в реакции изомеризации n-гептана в зависимости от содержания вольфрамат-анионов представлена на рисунке 3.2.1. Полный переход в t-форму при 700°C достигается при концентрации вольфрамат-анионов 17,6 моль.%. При этом на рентгенограммах отсутствуют рефлексы фаз WO<sub>3</sub> и других соединений вольфрама. Слабые рефлексы WO<sub>3</sub> обнаруживаются при более высоком содержании вольфрамат-анионов (21,9%). На рисунке 3.2.2 показано, что с увеличением температуры прокаливания до 800°C и более формируется гетерофазная система, так как t-ZrO<sub>2</sub> претерпевает частичный фазовый переход в моноклинную форму диоксида циркония (m-ZrO<sub>2</sub>).

При исследовании фазового состава Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов, испытанных в реакциях изомеризации n-гептана и смеси n-гептана с бензолом,

установлено, что в процессе эксплуатации фазовый состав катализаторов не изменяется. Катализаторы с содержанием вольфрамат-анионов (21,9 моль. %) и температурой формирования оксидной фазы  $\geq 800$  °С сохраняют свою гетерофазность. Размер кристаллитов m- и t-ZrO<sub>2</sub> исходных катализаторов составляет 11-19 нм и практически не изменяется после испытаний в реакциях изомеризации.

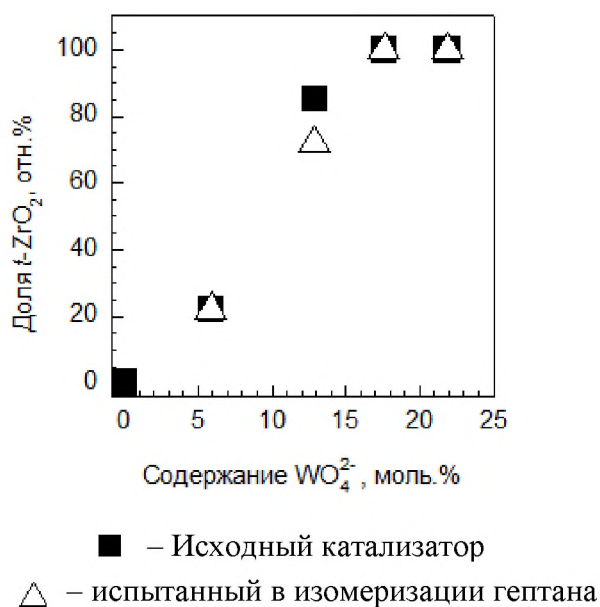


Рисунок 3.2.1 – Доля t-ZrO<sub>2</sub> в исходных Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторах и испытанных в реакции изомеризации n-гептана в зависимости от содержания вольфрамат-анионов (температура прокаливания 700°С)

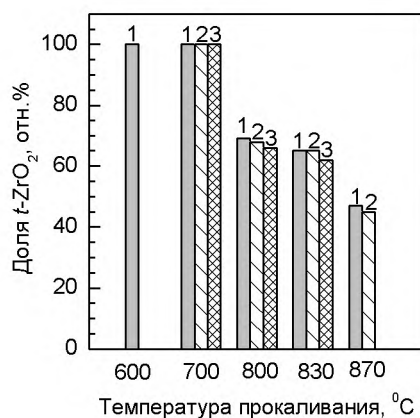


Рисунок 3.2.2 – Доля t-ZrO<sub>2</sub> для исходных Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов (1), испытанных в реакции изомеризации н-гептана (2) и смеси н-гептана с бензолом (3) в зависимости от температуры прокаливания вольфрамированного гидроксида циркония (содержание WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 17,6 моль. %)

На основе определения объема элементарной ячейки в работах [27, 28] было установлено, что фазовый состав активных катализаторов представлен твердыми растворами катионов вольфрама (W<sup>6+</sup> и/или W<sup>5+</sup>) в тетрагональном диоксиде циркония. Для испытанных катализаторов не наблюдается ни изменения дифракционной картины, ни появления новых фаз. Таким образом, фазовый состав активных Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов проявляет устойчивость в условиях исследованных реакций.

### 3.3 Исследование текстурных характеристик

Величина удельной поверхности диоксида циркония, полученного термической обработкой гидроксида при температуре 700 °C составляет 17 м<sup>2</sup>/г, а средний размер частиц 54 нм. Текстурные характеристики представлены в таблице 3.3.1. Введение вольфрамат-анионов в количестве 12,9-17,6 моль. % приводит к увеличению удельной поверхности от 17 до 77 м<sup>2</sup>/г, уменьшению размера частиц от 54 нм до 13 нм и диаметра пор от 15 до 7 нм. При этом общая пористость мало изменяется и составляет 0,19-0,21 см<sup>3</sup>/г. При дальнейшем

увеличении концентрации вольфрамат-анионов удельная поверхность образцов уменьшается до 66 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 3.3.1 – Текстуальные характеристики Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов (Температура прокалывания 700 °С)

Содержание WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мол.%	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г		Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Диаметр, пор	
	Исходные	Испытанные	Исходные	Испытанные	Исходные	Испытанные
0	17	–	0,19	–	15,0	-
5,9	55	54	0,21	0,21	12,0	11,8
12,9	77	76	0,20	0,19	7,8	8,0
17,6	76	76	0,19	0,18	7,5	8,1
15,5	76	76	0,18	0,17	8,0	7,9
21,9	66	65	0,17	0,16	8,2	8,4
17,6(600)*	100	100	0,21	0,20	7,1	7,0
17,6(800)*	64	62	0,19	0,18	9,9	9,7

\* Температура формирования оксидной фазы.

После испытания катализаторов в реакции изомеризации н-гептана и смеси н-гептана с бензолом, текстурные характеристики катализаторов не претерпели значительных изменений (не более 5%).

### 3.4 Исследование состояния поверхностного слоя

Данные по качественному и количественному составу поверхностного слоя образцов до и после реакции изомеризации получены из анализа рентгенофотоэлектронных спектров. Основные линии, присутствующие в спектрах, соответствуют цирконию, кислороду, вольфраму и углероду. Атомное содержание компонентов представлено в таблице 3.4.1. Видно, что концентрация Zr, W и O в испытанных катализаторах практически не изменилась.

Таблица 3.4.1 – Состав поверхностного слоя образцов Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

Образец		Содержание элементов, ат.%				C*, мас.%
		Zr	O	W	C	
исходный		21,4	66,3	3,9	8,3	0,1
Испытанные	В гептане, 170 °С	19,9	61,6	3,4	15,1	0,4
	В смеси гептан-бензол, 200 °С	20,9	59,7	3,8	15,5	0,4
	В смеси гептан-бензол, 250 °С	19,9	58,7	3,6	17,8	0,6
	В смеси гептан-бензол, 280 °С	20,0	56,8	3,5	19,7	0,8
* Данные адсорбционно-весового анализа.						

Содержание углерода возросло почти в 2 раза, по сравнению с исходным катализатором. Присутствие углерода в катализаторах было установлено и адсорбционно-весовым методом. Так, содержание углерода в исходном катализаторе составляет 0,1 мас. % и 0,4-0,8 мас. % в испытанных образцах в реакции изомеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов в реакции гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом показано, что при проведении процессов наблюдается уменьшение общей активности и одновременное возрастание селективности по изомеризованным продуктам и снижение селективности по продуктам крекинга. При температуре более 250°С наблюдается снижение гидрирующей активности катализатора. Можно полагать, что со временем и повышением температуры реакции дезактивируются кислотные и металлические (платиновые) центры катализатора.

Установлено, что фазовый состав Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов не изменяется в процессе испытания. Активная фаза катализатора – твердый раствор катионов вольфрама в тетрагональном диоксиде циркония – по данным рентгенофазового анализа, проявляет стабильность в условиях каталитических реакций. Текстульные характеристики катализаторов, включая удельную поверхность, после испытания также не изменяются.

Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и химического анализа установлено, что в процессе эксплуатации на катализаторе происходит накопление углеродсодержащих продуктов.

Совокупность данных по изменению каталитических свойств и физико-химических характеристик позволяет полагать, что уменьшение активности

исследуемых катализаторов в начальный период работы связано в основном с отложение углеродсодержащих продуктов на активных центрах катализатора.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГФУ – газофракционирующая установка;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ОЧ – октановое число;

ОЧИ – октановое число изомеризата;

ОЧ (ММ) – октановое число по моторному методу;

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия;

ХЧ – химически чистый;

ЧДА – чистый для анализа;

m-ZrO<sub>2</sub> – моноклинный диоксид циркония;

Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> – платиносодержащий катализатор на основе  
вольфрамиррованного диоксида циркония;

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> – сульфатированный диоксид циркония;

t-ZrO<sub>2</sub> – тетрагональный диоксид циркония.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ахметов, А. Ф. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами / А. Ф. Ахметов, Ю. В. Красильникова, А. В. Ганцев // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 160-164.
- 2 ТР ТС 013/2011 Технический регламент таможенного союза. – Введ. 18.10.2011 – Комиссия таможенного союза, 2011. – 22 с.
- 3 ГОСТ Р 51866-2002 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия – Введ. 01.07.2002. – Москва : Стандартинформ, 2009. – 22 с.
- 4 Марышев, В. Б. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола / В. Б. Марышев, В. Н. Можайко, И. И. Сорокин // Нефтепереработка и нефтехимия. – Москва, 2005. – № 9. – С. 9-10.
- 5 Кузнецов, П. Н. Каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, в реакции изомеризации н-гептана / Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов // Нефтехимия. – Москва, 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 104-108.
- 6 Ясакова, Е. А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова// Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – Режим доступа: <http://ogbus.ru>



- 7 Чернышева, Е. А. Современные аспекты развития нефтепереработки в России / Е. А. Чернышева // Бурение и нефть. – 2015. – № 5. – Режим доступа: <http://burneft.ru>
- 8 Капустин, В. М. Проблемы модернизации нефтепереработки в России / В. М. Капустин // VI Международный промышленно-экономический форум «Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе». – Москва, 2013.
- 9 Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие / В.Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин. – 2-е изд., перераб. – Ленинград : Химия, 1977. – 424 с.
- 10 Шакур, А. Н. Российские катализаторы и технологии для производства высококачественных автомобильных бензинов / А. Н. Шакур, М. Л. Федорова // I Санкт-Петербургский форум «Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов». – Санкт-Петербург, 2013.
- 11 Суханов, В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В. П. Суханов. – 2-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1973 . – 413 с.
- 12 Кузьмина, Р. И. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов : учебно-методическое пособие / Р. И. Кузьмина, М. П. Фролов, В. Т. Ливенцев. – Саратов: Изд-во Саратовского государственного университета, 2008. – 88 с.
- 13 Бурсиан, Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов : учебник / Н. Р. Бурсиан. – Ленинград : Химия, 1985. – 192 с.
- 14 Алиев, Р. Р. Катализаторы и процессы переработки нефти : монография / Р. Р. Алиев. – Москва, 2010. – 389 с.
- 15 Y. Liu, W. Guo, X.S. Zhao, J. Lian, J. Dou, F. Kooli, J Porous Mater. 13 (2006). P. 359–364.
- 16 G. Talebi, M. Sohrabi, S.J. Royae, R.L. Keiski, M. Huuhtanen, H. Imamverdizadeh, J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008). P. 614 – 621.
- 17 K.S. Park, S.K. Ihm, Appl. Catal. A 203 (2001). P. 201-209.
- 18 H. Deldari, Appl. Catal. A 293 (2005). P. 1-10.

- 19 P. Meriaudeau, Vu.A. Tuan, G. Sapaly, Vu.T. Nghiem, C. Naccache, *Catal. Today*. 49 (1999). P. 285 – 292.
- 20 R. Roldan, M. Sanchez-Sanchez, G. Sankar, F.J. Romero-Salguero, C. Jimenez-Sanchidrian, *Micropor. and Mesopor. Mater.* 99 (2007). P. 288-298.
- 21 G.C. Anderson, R.R. Rosin, M.A. Stine, UOP LLC Material. Des Plaines. Illinois USA. (2004).
- 22 M. Hino, K. Arata, *Appl. Catal. A:Gen.* 169 (1998). P. 151 – 155.
- 23 B.B. Bardin, R.J. Davis, *Topic. Catal.* 6 (1998). P. 77-86.
- 24 Shang S., Xu X., Xie P., Yue Y., Hua W., Gao Z. // *Chinese J of Catal.* 2013. V. 34. P. 898.
- 25 Busto M., Grau J.M., Vera C.R. // *Appl Catal A.* 2010. V. 387. P. 35.
- 26 Grau J.M., Vera C.R., Benitez V.M., Yori J.C. // *Energy Fuels.* 2008. V. 22. P. 1680.
- 27 Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. // *Reac Kinet Mech Cat.* 2014. V. 113. P. 69.
- 28 Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Solovyov L.A. // *Russ J Phys Chem A.* 2012. V. 86. P. 1609.
- 29 Казбанова, А. В. Формирование диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, и каталитические свойства в реакции изомеризации алканов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Казбанова Анастасия Валериевна – Красноярск, 2011. – 129 с.
- 30 Okuhara T. Skeletal isomerization of n-heptane to clean gasoline // *Journal of the Japan Petroleum Institute.* 2004. V. 47. №1. P. 1 – 10.
- 31 Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 559-614.
- 32 Patrylak K.I., Bobonich F.M., Voloshina Yu.G. Linear hexane isomerization over the natural zeolite based catalysts depending on the zeolite phase composition // *Catal. Today.* 2001. V. 65. P. 129 – 135.

- 33 Iglesia E., Soled S.L., Cramer G.M. Isomerization of alkanes on sulfated zirconia: promotion by Pt and by adamantyl hydride transfer species // *J. Catal.* 1993. V. 144. P. 238 – 255.
- 34 Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E. Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides // *Topics in Catalysis.* 1998. V. 6. P. 87-99.
- 35 Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции : учеб. пособие / А. В. Кравцов, Э. Д. Иванчина, Е. С. Шарова, Н. В. Чеканцев, Д. С. Полу боярцев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 129 с.
- 36 Федоров, Г. И. Активация отработанных алюмоплатиновых катализаторов изомеризации низших парафинов / Г. И. Федоров, Р. И. Измайлов, А. А. Емекеев, Б. Т. Бурганов, Х. Э. Харлампици // *Вестник Казанского технологического университета.* – Казань, 2009. – № 6. – С. 215-219.
- 37 Yang Y.C., Weng H.S. // *J Mol Catal A-Chem.* 2009. V. 304. P. 65.
- 38 Resofszki G., Muhler M., Sprenger S., Wild U., Paal Z. // *Appl Catal A.* 2003. V. 240. P. 71.
- 39 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.
- 40 Rodriguez N.M., Anderson P.E., Wootsch A., Wild U., Schlögl R., Paal Z. // *J. Catal.* 2001. V. 197. P. 365.
- 41 Comelli R.A., Canavese S.A., Querini C.A., Figoli N.S. // *Appl Catal A.* 1999. V. 182. P. 275.
- 42 Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys. Data Book, International Center for Diffraction Data (JCPDS), Swarthmore, USA.
- 43 Beltramini J.N., Wessel T.J., Data R. *AIChE J.* 1991. P. 37, 841.
- 44 Martin N., Viniegra M., Lima E., Espinosa G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V.43. P. 1206-1210.
- 45 Comelli R.A., Canavese S.A., Querini C.A., Figoli N.S. // *Applied Catalysis A: General.* 1999. V. 182. P. 275-286.