

УДК 665.656 : 542.973

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, КАК КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ C<sub>7</sub>-АЛКАНОВ

М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренко, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, А. С. Белый

*МИХАИЛ ДМИТРИЕВИЧ СМОЛИКОВ* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), доцент кафедры Химической технологии и биотехнологии Омского государственного технического университета (ОмГТУ). Область научных интересов: научные основы конструирования нанесенных катализаторов, технологии производства моторных топлив.

*ВИОЛЕТТА АНДРЕЕВНА ШКУРЕНКО* – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: приготовление и физико-химические исследования катализаторов изомеризации углеводородов, технологии производства моторных топлив.

*СВЕТЛАНА СТАНИСЛАВОВНА ЯБЛОКОВА* – ведущий инженер группы технологий катализаторов нефтепереработки, руководитель группы технологических исследований ИППУ СО РАН. Область научных интересов: пилотные исследования катализаторов превращения углеводородов, технологии производства моторных топлив.

*ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ КИРЬЯНОВ* – технолог лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Область научных интересов: катализ нанесенными металлами в нефтепереработке, технологии производства моторных топлив.

*АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ* – доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН, профессор кафедры Химической технологии и биотехнологии ОмГТУ. Область научных интересов: научные основы конструирования катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, технологии производства и эксплуатации катализаторов, технологии производства моторных топлив.

644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, тел. (3812)67-33-34, E-mail smolikov@ihcp.ru

644050, Омск, пр. Мира, 11, Омский государственный технический университет, тел. (3812)67-33-34, E-mail smolikov@ihcp.ru

Изомеризация парафиновых углеводородов является одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей промышленности, направленный на получение высокооктановых экологичных компонентов современных бензинов. Актуальным направлением в изомеризации является переработка фракции, содержащей C<sub>7</sub>-алканы. Обзор посвящен современным представлениям о закономерностях формирования активной поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония, который представляет собой высокоактивную каталитическую систему для реакции изомеризации гептанов. В обзоре рассматриваются вопросы по влиянию способа синтеза вольфраматсодержащего диоксида циркония, его химического состава, фазового строения и кислотных свойств на формирование активной поверхности систем WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> и их ката-

литическую активность. Рассмотрена роль платины в каталитических системах  $WO_3/ZrO_2$  для реакции изомеризации  $C_7$ -алканов.

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

## THE REGULARITIES OF THE ACTIVE SURFACE FORMATION OF TUNGSTATE-CONTAINING ZIRCONIA AS A CATALYST FOR $C_7$ -ALKANES ISOMERIZATION

M. D. Smolikov, V. A. Shkurenok, S. S. Yablokova, D. I. Kir'yanov, A. S. Belyi

*The paraffin hydrocarbons isomerization is one of the most important processes in the oil refining industry, aimed at obtaining high-octane environmental components of modern gasolines. The actual direction in isomerization is the processing of the fraction, containing  $C_7$ -alkanes. The review is devoted to modern concepts of the active surface formation of tungstate-containing zirconia, which is a highly active catalytic system for the isomerization of heptanes. The review deals with the influence of synthesis method of tungstate-containing zirconia, its chemical composition, phase structure and acid properties on the formation of the active surface of  $WO_3/ZrO_2$  systems and their catalytic activity. The role of platinum in the catalytic systems  $WO_3/ZrO_2$  for  $C_7$ -alkanes isomerization is considered.*

**Keywords:** tungstated zirconia, platinum, isomerization, *n*-heptane

### Введение

Изомеризация парафиновых углеводородов является одним из важнейших процессов переработки нефти, который направлен на получение высокооктановых экологически чистых компонентов товарных бензинов. В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности эксплуатируются установки изомеризации пентан-гексановой фракции [1–4]. В России насчитывается порядка двадцати установок изомеризации, при этом имеется непрерывная тенденция к росту их количества [1]. Наиболее эффективными катализаторами изомеризации пентан-гексановой фракции являются катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония (LPI-100, PI-242, СИ-2), которые сменили не одно поколение катализаторов изомеризации (алюмоплатиновые фторированные, цеолитные, хлорированный оксид алюминия) [2, 5].

Все более актуальным в последнее время становится новое направление в изомеризации – изомеризация гептановой фракции [6–9]. Следует отметить, что катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония обладают высокой кислотностью, стимулирующей побочные реакции расщепления гептанов [10–12]. Следовательно, изомеризация гептановой фракции должна быть организована в качестве отдельного процесса с применением менее кислотных катализаторов.

Исследования по изомеризации *n*-гептана проводятся в присутствии различных каталитических систем: цеолитсодержащих (HMOR, HBEA, HY, HZSM-5) [13–23], SAPO [24–26], сульфат- [10–12, 27–29] и вольфраматциркониевых [6, 30–37], молибденсодержащих [38–48] и гетерополикислот [49–52]. Наиболее эффективным является диоксид циркония, модифицированный вольфрамат-анионами. Каталитическая система данного типа позволяет осуществлять реакцию при сравнительно низких температурах (180–220 °С) с достижением высоких показателей активности и селективности изомеризации [6, 30–37].

Впервые об активности каталитических систем на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония в реакциях изомеризации *n*-алканов (*n*-бутана и *n*-пентана) сообщили японские исследователи М. Хино и К. Арата в 1987 году [53]. Позже было установлено, что катализаторы на основе  $WO_3/ZrO_2$  эффективны в реакции изомеризации *n*-гептана, в связи с чем исследования в данном направлении вызвали широкий интерес [7, 30–37, 54–61].

Важными характеристиками, определяющими изомеризующую активность катализаторов на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония, являются фазовый состав и кислотные свойства. Регулирование фазового состава и кислотности возможно осуществить изменением содержания

WO<sub>3</sub> в катализаторах и условиями термической обработки WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [30, 32, 34, 55]. Следует отметить, что существует несколько способов получения вольфраматсодержащего диоксида циркония, которые оказывают влияние на каталитические свойства получаемых катализаторов.

### Методы синтеза WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Среди методов получения WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> можно выделить следующие: золь-гель метод [62, 63], метод соосаждения [54–56] и метод пропитки [64–69].

В работах [62, 63] описано получение гидроксида циркония золь-гель методом при добавлении н-пропанола к раствору пропанола и 70 %-ной азотной кислоты. Эти компоненты перемешиваются до стадии гелеобразования. После этого гель выдерживают 2 ч при комнатной температуре, затем спиртовой растворитель удаляется диоксидом углерода в сверхкритических условиях в автоклаве. Полученный аэрогель подвергается сушке при 250 °С под вакуумом для удаления воды и остаточных нитратов. WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> получают пропиткой аэрогеля водным раствором метавольфрамата аммония с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температурах 700–1000 °С.

В работе [63] описано получение WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> золь-гель методом в одну стадию, который отличается тем, что введение вольфрамат-анионов производится на стадии получения геля гидроксида циркония. Для обеспечения растворимости метавольфрамата аммония в качестве растворителя вместо пропанола в этом случае используют этанол.

Получение WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> методом соосаждения описано в работах [54–56]. Отличительной особенностью метода является осаждение водного раствора соли циркония гидроксидом аммония в присутствии метавольфрамата аммония. Полученный гидроксид промывается, фильтруется, сушится и прокаливается на воздухе при 700–800 °С.

WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> методом пропитки получают осаждением гидроксида циркония из водного раствора соли циркония гидроксидом аммония [64–67]. Полученный осадок промывается и подвергается сушке. Введение WO<sub>3</sub> осуществляется пропиткой гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония с последующими стадиями сушки и прокаливании при температурах 600–1000 °С.

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, приготовленных различными методами. Катализатор, полученный методом соосаждения [55] с содержанием WO<sub>3</sub> 14,6 масс. % и температурой прокаливании WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 800 °С характеризуется самой низкой удельной поверхностью (48 м<sup>2</sup>/г) и долей брэнстедовских кислотных центров (25 %) по сравнению катализаторами с содержанием 12,6 и 15,0 масс. % WO<sub>3</sub>, полученными золь-гель методом (введение вольфрамат-анионов пропиткой геля) [63] и методом пропитки [68] соответственно, удельная поверхность которых находится на уровне 73–75 м<sup>2</sup>/г, а доля брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) от общей кислотности катализатора составляет 55–58 %.

Показано [54], что при получении WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> методом соосаждения растворов соли циркония и метавольфрамата аммония в системе образуются твердые растворы вольфрама в диоксиде циркония. При этом катионы W<sup>6+</sup> и W<sup>5+</sup> образуют твердый раствор с ZrO<sub>2</sub> и при получении вольфраматсодержащего диоксида циркония методом пропитки [69].

Из данных, представленных в табл. 1 видно, что в случае получения WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> золь-гель-методом (однотайный) при введении вольфрамат-анионов на стадии получения геля гидроксида циркония [63] приводит к снижению удельной поверхности катализатора от 73 до 64 м<sup>2</sup>/г и уменьшению доли брэнстедовских кислотных центров от 55 до 17 % по сравнению с методом, где модифицирование вольфрамат-анионами осу-

Таблица 1

Сравнение WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, полученных различными способами

Способ получения	Содержание WO <sub>3</sub> в катализаторе, масс. %	Температура прокаливании, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Доля БКЦ, %
Золь-гель (введение вольфрамат-анионов пропиткой геля) [62, 63]	12,6	800	73	55
Золь-гель (однотайный) [63]	12,6	800	64	17
Соосаждение [55]	14,6	800	48	25
Пропитка [68]	15,0	800	75	58

ществляется пропиткой геля гидроксида циркония [62, 63].

Для образца 12,6 масс. %  $WO_3/ZrO_2$  с температурой прокаливания 850 °С, полученного золь-гель методом, в котором введение вольфрамат-анионов осуществляется пропиткой геля, каталитическая активность в реакции изомеризации *n*-бутана составляет 3,59 мкмоль·м<sup>2</sup>/ч [63]. Для образца, приготовленного золь-гель методом в одну стадию (введение вольфрамат-анионов на стадии получения геля), активность в изомеризации *n*-бутана 3,52 мкмоль·м<sup>2</sup>/ч достигается на образце  $WO_3/ZrO_2$ , прокаленном при более высокой температуре – 950 °С.

Таким образом, введение метавольфрамата аммония в объем гидроксида циркония на стадии его получения приводит к необходимости более высоких температур прокаливания носителя по сравнению с катализаторами, приготовленными методом пропитки гидроксида циркония. Это связано с тем, что при использовании первого метода, количество вольфрама, находящегося в объеме  $ZrO_2$ , больше, чем для пропиточных образцов [54]. Следует отметить, что активными центрами в катализаторах на основе  $WO_3/ZrO_2$  являются поливольфраматные кластеры  $WO_x$ , формирующиеся на поверхности катализатора. Для обеспечения миграции атомов вольфрама из объема диоксида циркония на поверхность с образованием активных центров для образцов, в которых модифицирование гидроксида циркония вольфрамат-анионами проводится на стадии получения гидроксида циркония, требуются более высокие температуры [63, 70].

### Фазовое состояние систем $WO_3/ZrO_2$

В зависимости от температурных условий прокаливания кристаллическая структура диоксида циркония может находиться в трех различных модификациях – моноклинной, тетрагональной и кубической. При нагревании немодифицированного гидроксида циркония до 325–525 °С формируется моноклинная фаза диоксида циркония. При температуре 1150 °С диоксид циркония находится в тетрагональной модификации, при 2300 °С – в кубической [71]. Помимо температурных условий на относительное содержание фаз диоксида циркония влияет введение катионных и анионных промоторов, таких как, ионы  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  [10–12, 32–34, 72].

Как было отмечено выше, в процессе прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония образуются твердые растворы вольфрама в решетке диоксида циркония, в результате чего стабилизируется тетрагональная модификация  $ZrO_2$  [54, 55, 69, 70]. Одновременно на поверхности образцов

происходит формирование поливольфраматных кластеров различной структуры и состава [58, 73], которые также способствуют стабилизации тетрагональной фазы  $ZrO_2$  и являются ответственными за формирование активных центров катализаторов [73, 74]. Стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, происходит за счет задерживания роста кристаллитов  $ZrO_2$  в диапазоне до 30 нм, в котором эта фаза является термодинамически более устойчивой по сравнению с моноклинной [75].

Теоретический монослой при покрытии поверхности  $ZrO_2$  составляет около 7 атомов W на 1 нм<sup>2</sup> [57, 64]. В зависимости от количества вольфрама, приходящегося на единицу поверхности диоксида циркония, в работе [57] предложено существование трех областей степени покрытия поверхности  $ZrO_2$  кластерами  $WO_x$ : субмонослойная область (0–4 ат.В/нм<sup>2</sup>), область роста поливольфраматных кластеров (4–8 ат.В/нм<sup>2</sup>) и область сосуществования поливольфраматных кластеров и кристаллической фазы  $WO_3$  (> 8 ат.В/нм<sup>2</sup>). Таким образом, основными факторами, влияющими на фазовый состав систем  $WO_3/ZrO_2$ , являются концентрация оксида вольфрама и температура прокаливания, от которой существенно зависят текстурные характеристики катализатора.

В работах [36, 68, 69, 76] показаны результаты по влиянию концентрации оксида вольфрама в катализаторах на основе  $WO_3/ZrO_2$  (температура прокаливания  $WO_3/ZrO_2$  700–800 °С) в диапазоне 5,9–21,9 мол. % (10–35 масс. %) на фазовый состав. Согласно работам [69, 76], доля тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в немодифицированном диоксиде циркония, прокаленном при 700 °С, составляет 6 % (табл. 2). При увеличении концентрации вольфрамат-анионов до 17,6–21,9 мол. % доля *t*- $ZrO_2$  увеличивается до 100 %. Величина удельной поверхности проходит через максимум при концентрации вольфрамат-анионов 12,9–17,6 мол. % и составляет 76–77 м<sup>2</sup>/г [36].

Таблица 2

Текстурные характеристики и фазовый состав катализаторов  $WO_3/ZrO_2$  в зависимости от содержания  $WO_3$  (температура прокаливания  $WO_3/ZrO_2$  700 °С) [36, 69, 76]

Содержание $WO_4^{2-}$ , мол. %	$S_{БЭП}$ , м <sup>2</sup> /г	Доля <i>t</i> - $ZrO_2$ , %
0	19	6
5,9	55	22
12,9	77	85
17,6	76	100
21,9	66	100

По данным [68] для катализатора с содержанием  $WO_3$  10 масс. % степень покрытия поверхности  $ZrO_2$  кластерами  $WO_x$  находится в субмонослойной области (3 ат.В/нм<sup>2</sup>), относительное содержание тетрагональной фазы  $ZrO_2$  для данного образца составляет 66 % при удельной поверхности 85 м<sup>2</sup>/г (табл. 3). Повышение концентрации  $WO_3$  до 15–20 масс. % соответствует области роста поливольфраматных кластеров (5–7 ат.В/нм<sup>2</sup>), при этом наблюдается увеличение доли тетрагональной фазы диоксида циркония до 73–79 %. Для образца с содержанием  $WO_3$  25 масс. % степень покрытия поверхности диоксида циркония составляет 10 ат.В/нм<sup>2</sup>, что соответствует области сосуществования поливольфраматных кластеров и кристаллической фазы  $WO_3$  (> 8 ат.В/нм<sup>2</sup>). Относительное содержание моноклинной фазы оксида вольфрама в образце составляет 6 %. Дальнейшее увеличение концентрации до 30–35 масс. % способствует увеличению относительного содержания моноклинной фазы  $WO_3$  до 11–32 %, одновременно с этим удельная поверхность катализатора снижается до 56–59 м<sup>2</sup>/г.

Влияние температуры прокаливания вольфраматсодержащего диоксида циркония на текстурные свойства и фазовый состав систем  $WO_3/ZrO_2$  показано в работах [9, 30, 32, 77] (табл. 4). Из данных, представленных в табл. 4, видно, что с увеличением температуры прокаливания наблюдается снижение удельной поверхности и общего объема пор. Доля тетрагональной фазы  $ZrO_2$  с повышением температуры прокаливания снижается [9, 30, 32, 77].

В диапазоне температур 700–800 °С фазовый состав  $WO_3/ZrO_2$  представлен тетрагональной модификацией диоксида циркония (94–95 %) и моноклинным оксидом вольфрама (5–6 %) (рис. 1).

Удельная поверхность образцов находится на уровне 67–70 м<sup>2</sup>/г (табл. 4) [9]. Повышение температуры выше 800 °С приводит к формированию моноклинной фазы диоксида циркония. С повышением температуры до 1000 °С относительное содержание моноклинного  $ZrO_2$  увеличивается до 70 %, моноклинного  $WO_3$  до 22 % (рис. 1) при одновременном снижении удельной поверхности до 20 м<sup>2</sup>/г (табл. 4).

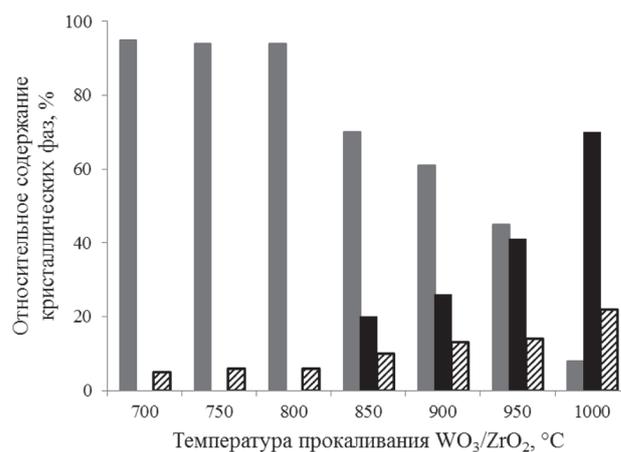


Рис. 1. Фазовый состав  $WO_3/ZrO_2$  в зависимости от температуры прокаливания [9]

■ – тетрагональный  $ZrO_2$ ; ■ – моноклинный  $ZrO_2$ ;  
▨ – моноклинный  $WO_3$

В процессе прокаливания  $WO_3/ZrO_2$  атомы вольфрама в состоянии  $W^{5+}$  находятся в сильном взаимодействии с матрицей диоксида циркония, образуя связи  $Zr-O-W$ , затем атомы вольфрама мигрируют из решетки тетрагонального диоксида циркония на поверхность, образуя кластеры  $WO_x$ .

Таблица 3

Текстурные характеристики и фазовый состав катализаторов  $WO_3/ZrO_2$  в зависимости от содержания  $WO_3$  (температура прокаливания  $WO_3/ZrO_2$  800 °С) [68]

Содержание $WO_3^*$ , масс. %	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{пор}$ , нм	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	Относительное содержание кристаллических фаз, %			атом В/нм <sup>2</sup> (расчет)
				<i>t</i> - $ZrO_2$	<i>m</i> - $ZrO_2$	<i>m</i> - $WO_3$	
-	44	-	-	8	92	-	-
10	85	10,7	0,228	66	34	-	3
15	75	11,9	0,224	73	27	-	5
20	70	17,9	0,314	79	21	-	7
25	67	16,1	0,269	94	-	6	10
30	59	18,0	0,266	89	-	11	13
35	56	19,5	0,274	68	-	32	16

\*Содержание вольфрама в катализаторах рассчитано на  $WO_3$

Текстурные характеристики и фазовый состав  $WO_3/ZrO_2$  с различными температурами прокаливания

Катализатор	Температура, °С	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , %
11 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> [32]	600	116	–	–	85
	700	81	–	–	80
	750	81	–	–	79
	780	85	–	–	70
	800	70	–	–	45
	850	58	–	–	2
15 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> [30]	700	91	–	–	79
	750	82	–	–	77
	800	60	–	–	67
	850	53	–	–	6
15 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> [77]	600	120	5,9	0,160	100
	700	98	6,2	0,152	86
	800	76	6,7	0,150	82
25 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> [9]	700	70	17,6	0,307	95
	750	68	18,3	0,292	94
	800	67	16,1	0,269	94
	850	54	18,7	0,250	70
	900	47	18,6	0,219	61
	950	36	19,6	0,179	45
	1000	20	20,6	0,103	8

и WO<sub>3</sub>. При этом решетка тетрагонального диоксида циркония трансформируется в моноклинную модификацию, в связи с миграцией из решетки атомов вольфрама, которые являются стабилизирующим агентом тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub> [54–55, 69, 70]. В свою очередь, миграция атомов вольфрама на поверхности диоксида циркония приводит к образованию кристаллической фазы моноклинного оксида вольфрама (VI).

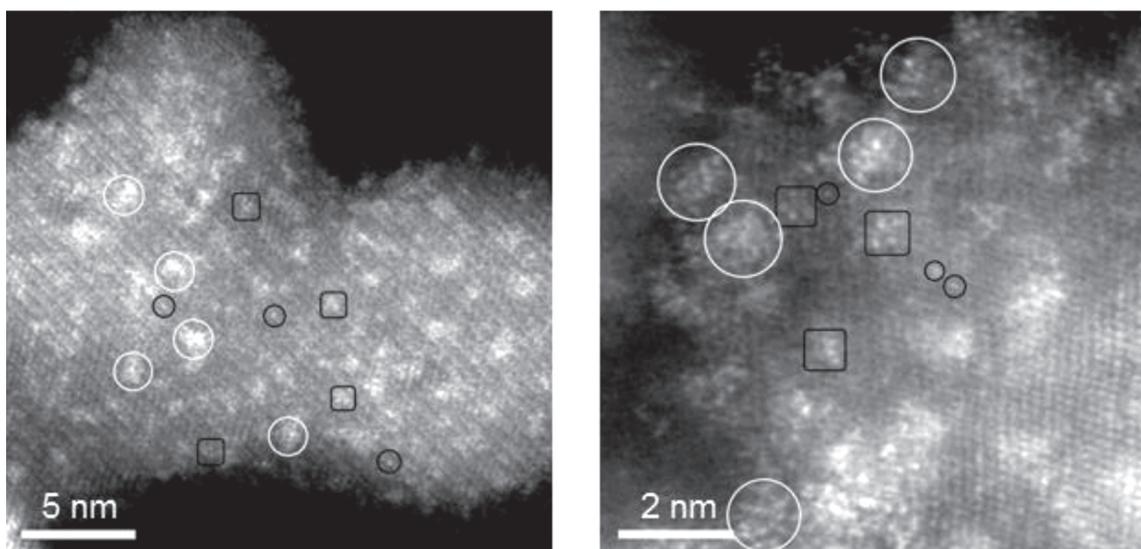
Наблюдаемые фазовые превращения при варьировании концентрации оксида вольфрама и температуры прокаливания WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> сопровождаются изменением кислотных характеристик.

### Строение кислотных центров WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Строение активных центров в системе WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> исследовали различными современными физико-химическими методами, такими как ИК- и УФ-спектроскопия [7, 31, 57–59], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [54, 55], рентге-

нофазовый анализ [54, 56, 58], электронная микроскопия [54–56, 60, 61] и др.

Кислотные свойства WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, согласно [7, 78], обусловлены формированием кластеров WO<sub>x</sub> на поверхности кристаллитов диоксида циркония. Нанокластеры WO<sub>x</sub> размером 0,8–1,0 нм на поверхности вольфраматсодержащего диоксида циркония были обнаружены в [61] (рис. 2), при этом формирование подобных кластеров зафиксировано только на активных образцах с содержанием вольфрама, превышающего монослойное покрытие. С применением УФ-спектроскопии [31] было обнаружено три типа кластеров WO<sub>x</sub>: моновольфраматный кластер, взаимодействующий с поверхностью диоксида циркония, образуя связь типа W–O–Zr (п.п. 39000 см<sup>-1</sup>), димерный поливольфраматный кластер WO<sub>x</sub> (п.п. 35000 см<sup>-1</sup>), который при содержании вольфрама выше монослоя начинает преобразовываться в больший трехмерный кластер (п.п. 30000 см<sup>-1</sup>). В свою очередь, в работе [58] данными ИК и Рамановской спектроскопии подтверждается



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки HAADF (High angle annular dark field) для  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [61] черными окружностями выделены отдельные атомы W; черными квадратами – поливольфраматы кластеры с несколькими атомами вольфрама, связанными кислородно-мостиковыми связями; белыми окружностями – кластеры  $\text{WO}_x$  размером 0,8–1,0 нм

формирование на поверхности  $\text{ZrO}_2$  поливольфраматы структур типа  $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})^{5-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  и  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$ . Связи между атомами вольфрама с атомами кислорода могут быть мостиковыми W–O или терминальными W=O [57–59].

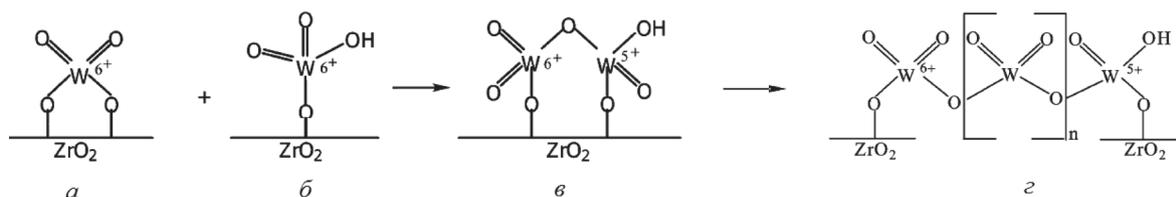
В работах [56, 60] с помощью просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии обнаружено формирование из кластеров  $\text{WO}_x$  высокодисперсных кластеров  $\text{WO}_3$  размером 2 нм, находящихся на поверхности диоксида циркония. Авторы [79] считают, что присутствие значительных количеств кристаллитов  $\text{WO}_3$  на поверхности  $\text{ZrO}_2$  является необходимым для достижения высокой каталитической активности в реакции изомеризации n-алканов. По данным ИК-спектров [59] установлено, что кластеры  $\text{WO}_3$  взаимодействуют с гидроксильными группами, характеризующимися п.п. 3738 и 3650  $\text{cm}^{-1}$ . При повышенном содержании  $\text{WO}_3$  полос поглощения в этой области не обнаружено, в результате авторы [59]

пришли к выводу о том, что кластеры  $\text{WO}_3$  полностью покрывают гидроксильные группы.

Схематическое представление о строении кислотных центров в системах  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  приведено в работах [73, 74, 80]. Предполагается [80], что при взаимодействии Льюисовского (ЛКЦ) и Бренстедовского (БКЦ) кислотных центров образуются димерные кластеры. Затем из димерных кластеров формируются поливольфраматы кластеры (рис. 3).

В работе [74] предложен механизм образования кислотного центра Бренстеда на поверхности  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  путем гетеролитической диссоциации водорода, при этом протон участвует в образовании БКЦ, а гидрид-ион закрепляется на ЛКЦ (рис. 4).

Согласно [73], кислотные центры Бренстеда представляют собой поливольфраматы анионы на поверхности  $\text{ZrO}_2$  состава  $[\text{Zr}_6^{1/2+}\text{W}_6^{6+}\text{O}_{20}^{2-}]^- \text{H}^+$  (рис. 5). В результате дегидратации БКЦ об-



**Рис. 3.** Формирование поливольфраматы кластеров на поверхности  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [80]

*a* – кислотный центр Льюиса; *б* – кислотный центр Бренстеда; *в* – димерный кластер; *г* – поливольфраматы кластер

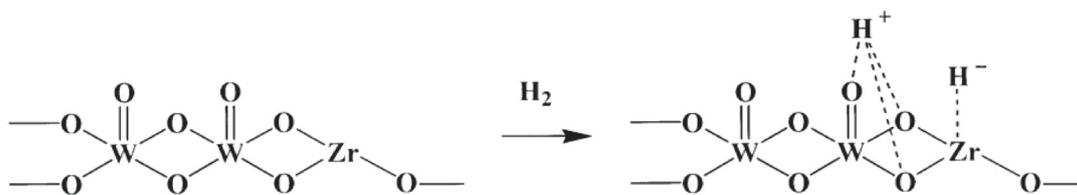


Рис. 4. Формирование кислотного центра Бренстеда на поверхности  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [74]

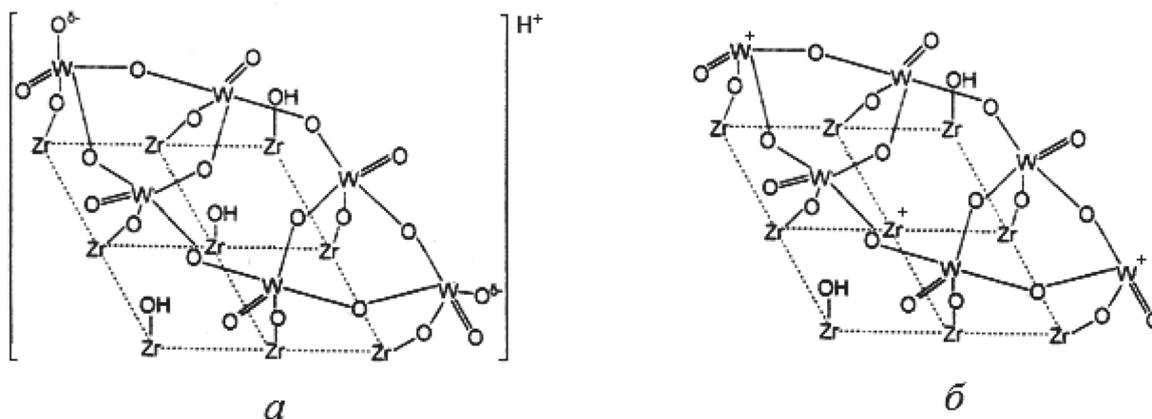


Рис. 5. Кислотные центры на поверхности  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  [73]

*а* – БКЦ; *б* – сильные и умеренные ЛКЦ

разуются координационно-ненасыщенные ионы  $\text{W}^{6+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ , как соответственно сильные и умеренные ЛКЦ.

### Кислотные свойства систем $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

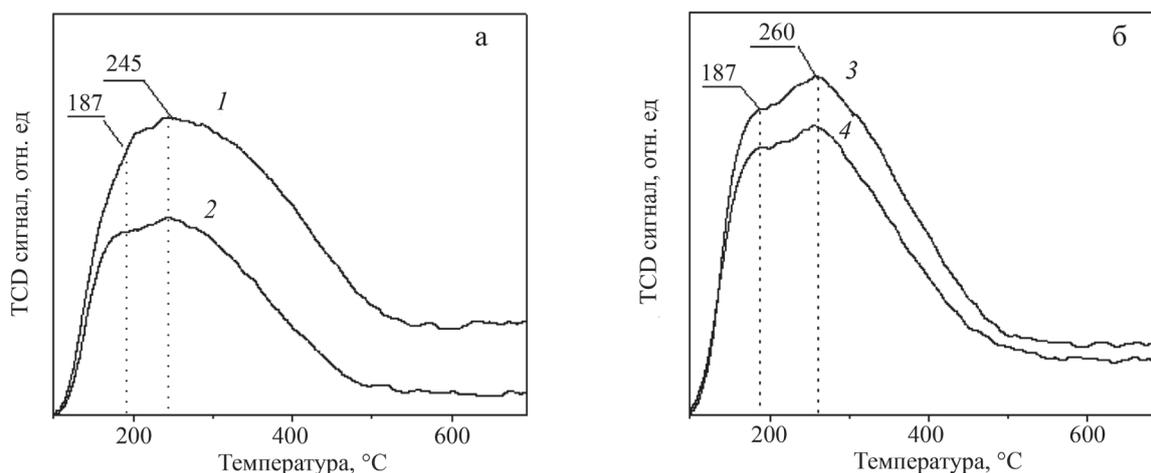
Кислотные свойства  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  с различным содержанием  $\text{WO}_3$  исследованы в работе [68] с использованием методов ИК-спектроскопии и температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Немодифицированный диоксид циркония об-

ладает кислотностью льюисовской природы (табл. 5). Модифицирование  $\text{ZrO}_2$  вольфрамат-анионами (10 масс. %  $\text{WO}_3$ ) приводит к образованию кислотных Н-центров в количестве 14–35 мкмоль/г. При повышении концентрации  $\text{WO}_3$  от 10 до 15 масс. % наблюдается увеличение количества бренстедовских кислотных центров до 39–96 мкмоль/г. Специфичность систем  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  при исследовании методом ИК-спектроскопии состояла в том, что образцы с содержанием  $\text{WO}_3 \geq 25$  масс. % обладали низкой пропускающей способностью. В этой свя-

Таблица 5

Кислотные свойства  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  с различным содержанием  $\text{WO}_3$  по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО и пиридина [68]

Содержание $\text{WO}_3$ , масс. %	Молекулы зонда			
	СО		Пиридин	
	ЛКЦ, мкмоль/г ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )	БКЦ, мкмоль/г ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )	ЛКЦ, мкмоль/г ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )	БКЦ, мкмоль/г ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )
–	193 (2180–2190) 3 (2202–2208)	–	–	–
10	96 (2191)	14 (2162)	41 (1445)	35 (1537)
1	102 (219)	96 (2165)	28 (1448)	39 (1544)
2	Не прозрачны для ИК-излучения			
35				

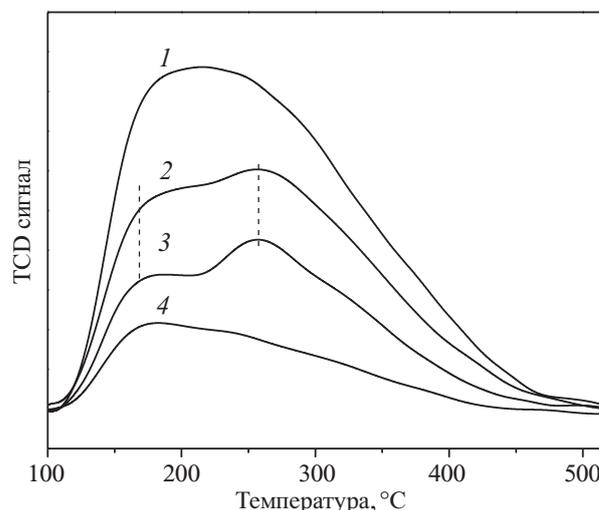


**Рис. 6. Термодесорбция аммиака с поверхности  $WO_3/ZrO_2$  с различной концентрацией  $WO_3$  [68]**  
*a – с температурой максимума десорбции аммиака 245 °С: 1 – 10 масс. %  $WO_3$ ; 2 – 35 масс. %  $WO_3$ ;*  
*б – с температурой максимума десорбции аммиака 260 °С: 3 – 15 масс. %  $WO_3$ ; 4 – 25 масс. %  $WO_3$*

зи для исследования кислотных свойств использовали метод термопрограммируемой десорбции аммиака [68].

Методом ТПД аммиака были исследованы катализаторы  $WO_3/ZrO_2$  с содержанием 10–35 масс. %  $WO_3$  [68]. Анализ профилей ТПД образцов позволил установить следующие закономерности: образцы с содержанием 10 и 35 масс. %  $WO_3$ , обладающие низкой изомеризирующей активностью, имеют максимум термодесорбции аммиака около 245 °С (рис. 6, а). Для образцов с содержанием 15 и 25 масс. %  $WO_3$  характерный максимум термодесорбции аммиака находится в области около 260 °С (рис. 6, б). Эти катализаторы показали лучшие результаты в изомеризации н-гептана.

Формирование фазовой структуры  $WO_3/ZrO_2$  происходит в процессе прокаливании в температурном диапазоне 600–1000 °С [9, 32]. Как следствие, изменяются кислотные свойства катализаторов (табл. 6). Как видно из табл., с увеличением температуры прокаливании  $WO_3/ZrO_2$  происходит снижение общей кислотности катализаторов [9, 32]. При этом при повышении температуры изменяется не только количество, но и качество кислотных центров. Для образца с содержанием 25 масс. %  $WO_3$  в области температур прокаливании 850–950 °С происходит перераспределение и формирование кислотных центров с температурой максимума термодесорбции аммиака при 255–260 °С (рис. 7) [9]. Образцы, прокаленные при 850–950 °С, характеризуются наиболее высокой изомеризирующей активностью среди изученных катализаторов (диапазон температур прокаливании  $WO_3/ZrO_2$  700–1000 °С) [9].



**Рис. 7. Термодесорбция аммиака с поверхности  $WO_3/ZrO_2$  с различной температурой прокаливании (°С) [9]**  
*1 – 700; 2 – 850; 3 – 950; 4 – 1000*

Для перевода Pt-содержащих  $WO_3/ZrO_2$  катализаторов в активную форму их подвергают обработке в среде водорода при температурах 200–350 °С [32, 66, 81]. В процессе восстановления происходит изменение кислотных свойств вольфраматциркониевых катализаторов. В работе [81] показано, что восстановление катализатора  $Pt/WO_3/ZrO_2$  при температурах выше 300–350 °С приводит к образованию дополнительных кислотных центров льюисовского типа за счет частичного восстановления атомов вольфрама на поверхности катализатора. При этом данные ИК-спектров адсорбированного пиридина, полученных для образ-

Термодесорбция аммиака с поверхности  $WO_3/ZrO_2$  с различными температурами прокаливания

Образец	Температура прокаливания, °С	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г
11 масс. % $WO_3/ZrO_2$ [32]	600	200
	700	180
	750	170
	780	170
	850	150
25 масс. % $WO_3/ZrO_2$ [9]	700	237
	850	164
	950	111
	1000	57

цов  $Pt/WO_3/ZrO_2$ , восстановленных при различных температурах, свидетельствуют о том, что повышение температуры восстановления катализатора от 300 до 500 °С способствует увеличению количества, как слабых (п.п. 1445–1446  $cm^{-1}$ ), так и более сильных (п.п. 1452–1453  $cm^{-1}$ ) льюисовских кислотных центров в 1,6–1,7 раза и уменьшению количества брэнстедовских кислотных центров в 1,3 раза (табл. 7).

В работах [64, 66] изучались процессы, происходящие при восстановлении вольфраматсодержащего диоксида циркония. Методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ) показано, что процессы восстановления вольфрама происходят ступенчато по следующей схеме:  $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ , при этом характерными температурными областями для каждой стадии восстановления являются 300–500 °С ( $WO_3 \rightarrow WO_{2,9}$ ), 550–700 °С ( $WO_{2,9} \rightarrow WO_2$ ) и 750–850 °С ( $WO_2 \rightarrow W$ ). Для образцов с содержанием 12 масс. % W и ниже на профилях ТПВ был обнаружен дополнительный максимум в высокотемпературной области 900–950 °С, который относят к восстановлению  $WO_x$ , находящихся в сильном взаимодействии с поверхностью  $ZrO_2$  [64, 66].

Система  $WO_3/ZrO_2$  выполняет кислотную функцию в реакциях изомеризации парафиновых

углеводородов. В качестве металлов, осуществляющих функции гидрирования-дегидрирования, как правило, используют платину.

#### $WO_3/ZrO_2$ катализаторы с добавками Pt

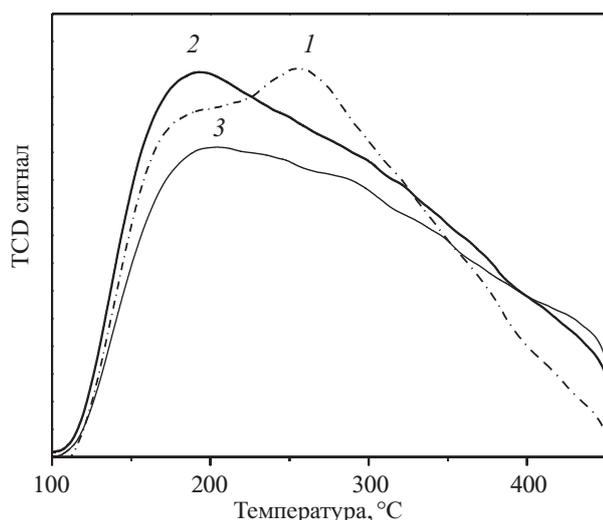
Для обеспечения активной и стабильной работы в катализаторы  $WO_3/ZrO_2$  добавляют металл платиновой группы, как правило Pt. Введение платины в катализатор  $WO_3/ZrO_2$  изменяет кислотные свойства катализаторов на количественном и качественном уровне (рис. 8). Нанесение платины на  $WO_3/ZrO_2$  до 1,5 % масс. приводит к снижению общей кислотности катализатора от 108 до 95 мкмоль/г [82]. Увеличение концентрации платины на каждые 0,5 % масс. приводит к снижению кислотности катализатора в среднем на 4–5 мкмоль/г.

При этом о качественном изменении кислотности катализаторов свидетельствует смещение максимума термодесорбции аммиака от 255–260 °С для образца без платины до 190–200 °С для образцов, содержащих платину (рис. 8). Подобные изменения могут свидетельствовать о закреплении платины на кислотных центрах  $WO_3/ZrO_2$ , что приводит к снижению их общего количества. При этом взаимодействие платины с кислотными центрами, как след-

Таблица 7

Кислотные свойства катализатора  $Pt/WO_3/ZrO_2$  по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина [81]

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



**Рис. 8.** Термодесорбция аммиака с поверхности  $WO_3/ZrO_2$  с различным содержанием платины [82]  
1 – без платины; 2 – 0,5 масс. %; 3 – 1,5 масс. %

ствии, может повлиять и на наблюдаемое качественное изменение кислотности катализаторов.

В работах [9, 34, 65, 82, 83] показано, что зарядовое состояние платины в катализато-

рах  $Pt/WO_3/ZrO_2$  возможно изменять в зависимости от условий термической обработки катализатора (табл. 8, 9).

Из данных, представленных в таблиц 8, 9, видно, что в образцах, прокаленных при 450–500 °С, присутствуют заряженные формы платины –  $Pt^{4+}$  (п.п. 2194–2195  $cm^{-1}$ , энергия связи  $Pt 4f_{7/2}$  74,9 эВ),  $Pt^{2+}$  (п.п. 2139–2148  $cm^{-1}$ , энергия связи  $Pt 4f_{7/2}$  72,6–73,6 эВ),  $Pt^{\delta+}$  (п.п. 2105–2110  $cm^{-1}$ ),  $Pt^+$  (2145–2155  $cm^{-1}$ ). Также на спектрах прокаленных образцов [9, 83] (не приведены) присутствуют менее интенсивные полосы поглощения 2088–2093  $cm^{-1}$ , характерные для комплексов CO с  $Pt^0$ .

После восстановления водородом при 200–300 °С прокаленных при 450–500 °С катализаторов полосы поглощения 2193–2195, 2142, 2109, 2155–2163  $cm^{-1}$ , относящиеся к комплексам CO с  $Pt^{4+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{\delta+}$ ,  $Pt^+$  соответственно, продолжают наблюдаться, но с меньшей интенсивностью [9, 83]. По данным РФЭС также подтверждено присутствие  $Pt^{2+}$  (энергия связи  $Pt 4f_{7/2}$  72,6–74,0 эВ, табл. 9) [65, 82]. Большая часть платины в прокаленных и восстановленных после прокалики образцах находится в металлическом состоянии, что подтверждается широкими полосами поглощения на ИК-спектрах

Таблица 8

**Зарядовое состояние платины в катализаторах  $Pt/WO_3/ZrO_2$  по данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO [9, 83]**

Условия обработки катализатора	$O_2$ (450 °С)	$O_2$ (450 °С) $H_2$ (200–300 °С)	
		$H_2$ (200–300 °С)	$H_2$ (200–300 °С)
<b>Зарядовое состояние Pt</b>		<b>Полоса поглощения, <math>cm^{-1}</math></b>	
$Pt^{4+}$	2194–2195	2193–2195	–
$Pt^{2+}$	2139–2148	2142	–
$Pt^{\delta+}$	2105–2110	2109	–
$Pt^+$	2145–2155	2155–2163	–
$Pt^0$	2088–2093	2070–2077, 2084–2093	2060–2067, 2074–2080

Таблица 9

**Энергии связи (эВ) уровня  $Pt 4f_{7/2}$  в катализаторах  $Pt/WO_3/ZrO_2$**

Катализатор	Содержание Pt, масс. %	Условия термической обработки	Энергия связи $Pt 4f_{7/2}$ , эВ		
			$Pt^{4+}$	$Pt^{2+}$	$Pt^0$
$Pt/WO_3/ZrO_2$ [65]	1,0	$O_2$ (500 °С)	74,9	73,6	–
	1,1	$O_2$ (500 °С) $H_2$ (300 °С)	–	74,0	71,0
$Pt/WO_3/ZrO_2$ [82]	1,0	$O_2$ (450 °С)	–	72,6	–
	1,0	$O_2$ (450 °С) $H_2$ (300 °С)	–	72,6	71,2
$Pt/WO_3/ZrO_2$ [34]	1,0	$O_2$ (450 °С) $H_2$ (250 °С)	–	74,0	71,2

в области 2070–2077 и 2084–2093  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к комплексам CO с  $\text{Pt}^0$  [9, 83]; на спектрах РФЭС о наличии  $\text{Pt}^0$  свидетельствуют дублетные пики с энергией связи 71,0–71,2 эВ [34, 65, 82].

В восстановленных образцах, без предварительной прокалки, присутствует платина только в металлическом состоянии (п.п. комплексов CO с  $\text{Pt}^0$  – 2060–2067 и 2074–2080  $\text{см}^{-1}$ , табл. 8) [9, 83].

Приведенные результаты ИК-спектроскопии и РФЭС [9, 34, 65, 82, 83] свидетельствуют, что поверхностные атомы платины в катализаторах  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  неоднородны и их зарядовое состояние может быть описано существованием набора состояний, включая атомы  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{\delta+}$ . Причем набор состояний Pt можно изменять в определенных пределах на стадиях окислительно-восстановительной активации катализаторов.

Содержание платины в катализаторах и ее зарядовое состояние на поверхности катализаторов играют существенную роль в реакции изомеризации *n*-гептана. Катализатор  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  без платины обладает невысокой активностью – при 260 °C достигается конверсия *n*-гептана на уровне 40 % [82]. Введение платины в катализатор в количестве 0,1–0,5 масс. % увеличивает каталитическую активность – конверсия *n*-гептана 60 % достигается при температурах 160–170 °C. Повышение концентрации платины до 1–2 масс. % приводит к снижению активности катализатора – 60 % конверсии *n*-гептана достигается при более высоких температурах – 180–200 °C, что связано со снижением общей кислотности катализаторов (рис. 8). Самый высокий выход изомеров гептана получен на образцах с содержанием платины 1,0–1,5 масс. %: сумма изомеров на уровне 70–75 масс. %, целевых продуктов реакции – высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) – 27–29 масс. % (рис. 9) [9]. Аналогичная результаты по влиянию концентрации платины в катализаторе на изомеризацию *n*-гептана приведены в работе [32] – максимальный выход суммы изомеров гептана достигается на катализаторах с содержанием платины в количестве 1 масс. % и составляет 60–65 масс. %. Дальнейшее повышение концентрации платины до 3 масс. % не приводит к увеличению выхода суммы изомеров гептана.

Зарядовое состояние платины в катализаторах  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  оказывает влияние на каталитическую активность в реакции изомеризации *n*-гептана [9]. На рис. 10 показаны графики зависимости конверсии *n*-гептана от температуры реакции для катализатора  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  с различной температурой прокалывания катализатора в токе воздуха в диапазоне 350–550 °C. Также на рис. 10 показана аналогичная зависимость для катализа-

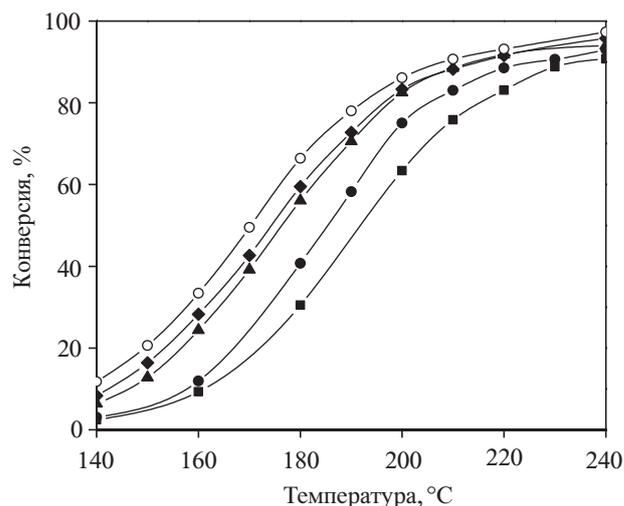


Рис. 9. Влияние содержания платины в катализаторах на выход ДТМЗ-изомеров гептана (■) и суммы изомеров гептана (▲) [9]

тора без прокалывания, который был восстановлен водородом непосредственно после нанесения платины на  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  и сушки при 120 °C.

Видно, что прокалывание катализатора в токе воздуха способствует увеличению его активности. Об этом свидетельствует смещение графиков конверсии на рис. 10 в область более низких температур с увеличением температуры прокалывания образцов. Без прокалывания катализатор менее активен, конверсия гептана на уровне 50–60 % в присутствие этого катализатора достигается при более высоких на 10–20 °C температурах.

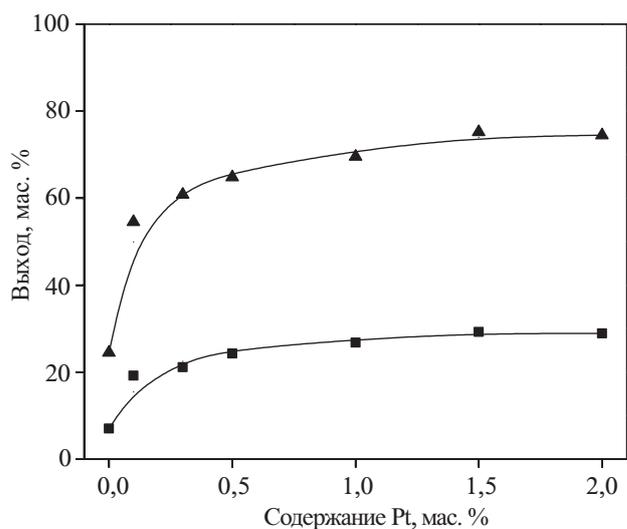


Рис. 10. Зависимость конверсии *n*-гептана от температуры реакции для  $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  с различной температурой прокалывания в токе воздуха (°C) [9]  
 ■ – без прокалывания; ● – 350; ▲ – 450; ◆ – 500; ○ – 550

Присутствие заряженной платины на поверхности прокаленных катализаторов (табл. 8, 9) и более высокая активность таких катализаторов может указывать на платину, как на одну из участников активных центров для реакции изомеризации гептана.

В работах [84, 85] методом изотопного H/D обмена показано, что заряженные атомы платины адсорбируют молекулярный водород по гетеролитическому механизму с образованием протонов и гидрид-ионов и являются важными участниками реакции изомеризации гексана. Принимая во внимание распределение Pt в различных зарядовых состояниях на поверхности Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов, можно предположить, что различные по зарядовому состоянию атомы платины способствуют образованию различных форм адсорбированного водорода.

Гидрид-ионы, которые образуются при гетеролитической диссоциации молекулярного водорода на заряженных атомах платины, могут адсорбироваться и удерживаться определенное время в комплексах Pt-(O-WO<sub>3</sub>) с последующим отрывом и присоединением к карбкатиону изомерного строения на соседнем кислотном центре. Перенос гидрид-ионов с промежуточным участием атомов заряженной платины в этом случае может играть важную роль в катализе реакции изомеризации на завершающей стадии гидридного переноса к адсорбированному карбкатиону.

На металлических атомах Pt<sup>0</sup> молекулярный водород адсорбируется с образованием активного атомарного водорода, который мигрирует по поверхности носителя и гидрирует продукты уплотнения, тем самым предотвращает реакцию поликонденсации, приводящие к отравлению кислотных центров и к потере активности катализатора.

### Изомеризация *n*-гептана в присутствии катализаторов на основе WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Каталитические свойства систем на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония в реакции изомеризации *n*-гептана зависят от ряда факторов, таких как, химический состав катализаторов (содержание WO<sub>3</sub>, Pt) и условия термической активации (температура прокаливания кислотного компонента WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, температура прокаливания катализатора Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> в токе воздуха и температура его восстановления водородом) [9, 30, 68, 76, 81].

Показатели изомеризации *n*-гептана на катализаторах Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> в зависимости от содержания WO<sub>3</sub> показаны в табл. 10 [68, 76]. Видно, что максимальный выход суммы изомеров гептана достигается на образцах с содержанием WO<sub>3</sub> 12,9–17,6 мол. % (25–30 масс. %) и составляет 50–63 масс. %. В свою очередь, активность катализаторов, выраженная степенью конверсии *n*-гептана, зависит от доли тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub> (табл. 10). В присутствии катализаторов с содержанием тетрагональной фазы диоксида циркония на уровне 73–100 % при 170 °С достигается конверсия *n*-гептана 60,9–84,0 %.

Аналогичная зависимость наблюдается при варьировании температуры прокаливания WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> – чем выше доля тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub>, тем активнее на катализаторе протекает превращение *n*-гептана. На катализаторах с содержанием WO<sub>3</sub> 15 масс. %, прокаленных при 700–800 °С, доля тетрагональной фазы диоксида циркония составляет 67–79 % (табл. 11) [30]. Для этих образцов при 300 °С достигается конверсия *n*-гептана на уровне 86,8–90,2 %. Увеличение температуры прокаливания WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> до 850 °С приводит к снижению тетрагонального ZrO<sub>2</sub> до 6 %, в результате чего происходит снижение каталитической актив-

Таблица 10

Показатели реакции изомеризации *n*-гептана в присутствии катализаторов Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> с различным содержанием WO<sub>3</sub>

Показатель	Содержание WO <sub>3</sub> <sup>2</sup> , мол. % [76]*				Содержание WO <sub>3</sub> , масс. % [68]**					
	5,9	12,9	17,6	21,9	10	15	20	25	30	35
Конверсия, %	3,6	60,9	71,7	44,3	14,5	72,4	81,2	84,0	79,3	42,9
Выход суммы изомеров, масс. %	3,1	50,0	62,8	38,8	13,0	59,1	59,9	60,4	63,3	39,6
Выход ДТМЗ, масс. %	0,0	9,0	10,0	7,0	3,1	20,0	21,9	22,8	22,4	11,1
Доля <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> , %	22	85	100	100	66	73	79	94	89	68

Условие:

\* T = 170 °С, P = 0,1 МПа, ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/*n*-гептан = 3 (мол.)

\*\* T = 170 °С; P = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/*n*-гептан = 3 (мол.)

Показатели реакции изомеризации *n*-гептана в присутствии катализаторов Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> с различной температурой прокаливания WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

Показатель	Температура прокаливания 15 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , °С [30]				Температура прокаливания 25 масс. % WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , °С [9]*						
	700	750	800	850	700	750	800	850	900	950	1000
Температура реакции, °С	300	300	300	300	190	180	170	180	200	200	260
Конверсия, %	86,8	90,2	89,5	59,3	78,9	81,5	84,0	85,1	84,5	80,7	75,1
Выход суммы изомеров гептана, масс. %	54,1	40,4	50,8	55,4	56,7	62,4	60,4	64,7	70,1	72,4	66,2
Доля <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> , %	79	77	67	6	95	94	94	70	61	45	8

\* для каждого катализатора приведены показатели при температуре реакции, обеспечивающей максимальный выход суммы изомеров гептана

ности образца – конверсия *n*-гептана при 300 °С составляет 59,3 %.

В присутствии образцов с содержанием WO<sub>3</sub> 25 масс. %, прокаленных при 700–800 °С с содержанием тетрагонального ZrO<sub>2</sub> 94–95 % конверсия *n*-гептана на уровне 78,9–84,0 % достигается при температурах 170–190 °С [9]. Для образцов с температурой прокаливания 850–950 °С, содержание тетрагонального ZrO<sub>2</sub> для которых составляет 45–70 %, степень конверсии на уровне 80,7–85,1 % достигается при более высоких температурах (180–200 °С). Для образца с содержанием тетрагонального ZrO<sub>2</sub> 8 % (прокален при 1000 °С) для достижения конверсии 75,1 % температуру реакции необходимо увеличить до 260 °С (табл. 11). При этом увеличение температуры прокаливания носителя от 700–800 °С до 850–950 °С способствует увеличению выхода изомеров от 56,7–62,4 масс. % до 64,7–72,4 масс. % (табл. 11) [9].

Исследования по влиянию температуры восстановления катализатора Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> на выход ДТМЗ-изомеров проведены в работе [81]. В диапазоне температур восстановления 200–350 °С выход ДТМЗ составляет 27–31 масс. %. Увеличение температуры восстановления выше 300–350 °С приводит к снижению выхода ДТМЗ-изомеров до 20–21 масс. %. Снижение селективности изомеризации с увеличением температуры восстановления до 400–500 °С сопровождается процессами восстановления вольфрама, что приводит к формированию дополнительного количества сильных кислотных центров льюисовского типа (табл. 7), в результате развиваются побочные реакции крекинга гептанов [81].

Известны работы, в которых изменение каталитических свойств вольфраматсодержащего диоксида циркония осуществляется модифицирова-

нием WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> оксидами Al, Ga, In и др., которые, как правило, вводятся в систему на стадии осаждения гидроксида циркония [8, 34, 35, 37, 86].

Добавление 2,5 масс. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в систему WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> позволяет увеличить удельную поверхность катализатора (от 35 до 40 м<sup>2</sup>/г), активность (на 10 %) и селективность (на 2 %) в реакции изомеризации *n*-гептана [37, 86]. Однако, имеются данные [8], в которых промотирование вольфраматсодержащего диоксида циркония катионами Al<sup>3+</sup> приводит к улучшению активности катализатора при ухудшении селективности изомеризации, что вызвано интенсификацией побочных реакций крекинга.

Добавки галлия и индия (атомное отношение Ga(In)/Zr=0,02) приводят к улучшению селективности изомеризации на 5–10 % [34, 35]. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина для образца, содержащего Ga, наблюдается увеличение отношения БКЦ/ЛКЦ в 1,5 раза по сравнению с немодифицированным образцом.

## Заключение

Катализаторы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония с нанесенной платиной являются перспективными катализаторами изомеризации C<sub>7</sub>-алканов.

Формирование активной поверхности WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> зависит от ряда факторов: метода синтеза гидроксида циркония, содержания WO<sub>3</sub>, температуры прокаливания WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, концентрации металлического компонента (Pt), условий активации катализатора. Указанные параметры позволяют регулировать текстурные характеристики, фазовый состав, кислотные свойства и изомеризующую активность катализаторов на основе WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Литература

1. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Катализ в пром-сти. 2014. № 5. с. 29–37.
2. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. Нефтегазовое дело. 2010. № 1. с. 24–42.
3. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 4. с. 22–31.
4. А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых Л.И., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 2. с. 58–59.
5. Боруцкий П.Н. Катализ в пром-сти. 2009. № 2. с. 65–77.
6. Kaucký D., Sazama P., Sobalík Z., Hidalgo J., Černý R., Bortnovský O. *British J. Appl. Sci. & Tech.* 2015. v. 10. p. 1–15.
7. Song K., Zhang H., Zhang Y., Tang Y., Tang K. *J. Catal.* 2013. v. 299. p. 119–128.
8. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Нефтехимия. 2013. т. 53. № 5. с. 364–368.
9. Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Курьянов Д.И., Паукитис Е.А., Леонтьева Н.Н., Белый А.С., Дроздов В.А. Катализ в пром-сти. 2016. т. 16. № 5. с. 51–59.
10. Yang Y.-C., Weng H.-S. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. v. 384. p. 94–100.
11. E., Soled S.L., Kramer G.M. *J. Catal.* 1993. v. 144. p. 238–253.
12. Xu X., Liu T., Xie P., Yue Y., Miao C., Hua W., Gao Z. *Catal. Comm.* 2014. v. 54. p. 77–80.
13. Aboul-Gheit A.K., Menoufy M.F., El-Morsi A.K., Abdel-Hamid S.M. *Zeolites.* 1987. v. 7. p. 353–359.
14. Valyon J., Engelhardt J., Lonyi F., Sándor Z. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. v. 125. p. 375–382.
15. Hanafi S.A., Gobara H.M., Elmelawy M.S., Abo-El-En-ein S.A., Alkahlawy A.A. *Egypt. J. Petrol.* 2014. v. 23. p. 119–133.
16. Lugstein A., Jentys A., Vinek H. *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. v. 166. p. 29–38.
17. Carvill B.T., Lerner B.A., Adelman B.J., Tomczak D.C., Sachtler W.M.H. *J. Catal.* 1993. v. 144. p. 1–8.
18. Saxena S.K., Viswanadham N., Garg M.O. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. v. 20. p. 3875–3883.
19. G., Sohrabi M., Royae S.J., Keiski R.L., Huuhtanen M., Imamverdizadeh H. *J. Ind. Eng. Chem.* 2008. v. 14. p. 614–621.
20. Liu P., Zhang X., Yao Y., Wang J. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. v. 371. p. 142–147.
21. Kondo J.N., Yang S., Zhu Q., Inagaki S., Domen K. *J. Catal.* 2007. v. 248. p. 53–59.
22. Saberi M.A., Le Van Mao R., Martin M., Mak A.W.H. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. v. 214. p. 229–236.
23. Jiménez C., Romero F.J., Roldán R., Marinas J.M., Gómez J.P. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. v. 249. p. 175–185.
24. Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. v. 152. p. 53–62.
25. Chai Z., Lü E., Zhang H., Ren J. *J. Fuel Chem. Tech.* 2014. v. 42. p. 207–211.
26. Parltz B., Schreier E., Zubowa H.-L., Eckelt R., Lieske E., Lischke G., Fricke R. *J. Catal.* 1995. v. 155. p. 1–11.
27. Demirci Ü.B., Garin F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. v. 188. p. 233–243.
28. Bouchenafa-Saïb N., Issaadi R., Grange P. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. v. 259. p. 9–15.
29. Corma A., Serra J.M., Chica A. *Catal. Today.* 2003. v. 81. p. 495–506.
30. Jermy B.R., Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H. *Catal. Today.* 2011. v. 164. p. 148–153.
31. Kaucký D., Wichterlová B., Dedeczek J., Sobalík Z., Jakubec I. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. v. 397. p. 82–93.
32. Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H., Al-Khattaf S.S. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. v. 362. p. 75–81.
33. Khurshid M., Al-Khattaf S.S. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. v. 368. p. 56–64.
34. Nie Y., Shang S., Xu X., Hua W., Yue Y., Gao Z. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. v. 433–434. p. 69–74.
35. Tu X., Yue Y., Wang J., Zhai D., Hua W., Gao Z. *Chinese J. Catal.* 2009. v. 30. p. 378–380.
36. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Нефтехимия. 2012. т. 52. № 2. с. 104–108.
37. Hua W., Sommer J. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. v. 232. p. 129–135.
38. Matsuda T., Sakagami H., Takahashi N. *Catal. Today.* 2003. v. 81. p. 31–42.
39. Ohno T., Li Z., Sakai N., Sakagami H., Takahashi N., Matsuda T. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. v. 389. p. 52–59.
40. York A.P.E., Pham-Huu C., Del Gallo P., Ledoux M.J. *Catal. Today.* 1997. v. 35. p. 51–57.
41. Al-Kandari H., Al-Kharafi F., Katrib A. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. v. 361. p. 81–85.
42. Matsuda T., Ohno T., Hiramatsu Y., Li Z., Sakagami H., Takahashi N. *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. v. 362. p. 40–46.
43. Del Gallo P., Pham-Huu C., Bouchy C., Estournes C., Ledoux M.J. *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. v. 156. p. 131–149.
44. Ledoux M.J., Del Gallo P., Pham-Huu C., York A.P.E. *Catal. Today.* 1996. v. 27. p. 145–150.
45. Pham-Huu C., Del Gallo P., Peschiera E., Ledoux M.J. *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. v. 132. p. 77–96.
46. Ruslan N.N., Fadzillah N.A., Karim A.H., Jalil A.A., Triwahyono S. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. v. 406. p. 102–112.
47. Triwahyono S., Jalil A.A., Ruslan N.N., Setiabudi H.D., Kamarudin N.H.N. *J. Catal.* 2013. v. 303. p. 50–59.
48. Wang X., Li C., Wang Y., Cai T.-X. *Catal. Today.* 2004. v. 93–95. p. 135–140.
49. Miyaji A., Ohnishi R., Okuhara T. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. v. 262. p. 143–148.
50. Sugii T., Ohnishi R., Zhang J., Miyaji A., Kamiya Y., Okuhara T. *Catal. Today.* 2006. v. 116. p. 179–183.
51. Wang J.A., Zhou X.L., Chen L.F., Noreña L.E., Yu G.X., Li C.L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009. v. 299. p. 68–76.
52. Pérez-Romo P., Potvin C., Manoli J.-M., Djéga-Mariadassou G. *J. Catal.* 2002. v. 205. p. 191–198.
53. Hino M., Arata K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1987. v. 18. p. 1259–1260.
54. Cortés-Jácome M.A., Angeles-Chavez C., Bokhimi X., Toledo-Antonio J.A. *J. Soled State Chem.* 2006. v. 179. p. 2663–2673.

55. Cortés-Jácome M.A., Angeles-Chavez C., López-Salinas E., Navarrete J., Toribio P., Toledo J.A. Appl. Catal. A: Gen. 2007. v. 318. p. 178–189.
56. Angeles-Chavez C., Cortés-Jácome M.A., Torres-García E., Toledo-Antonio J.A. J. Mater. Res. 2006. v. 21. p. 807–810.
57. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., E. Iglesia E. J. Phys. Chem. B. 1999. v. 103. p. 630–640.
58. Boyse R.A., Ko E.I. J. Catal. 1997. v. 171. p. 191–207.
59. Karim A.H., Triwahyono S., Jalil A.A., Hattori H. Appl. Catal. A: Gen. 2012. v. 433–434. p. 49–57.
60. Angeles-Chavez C., Cortes-Jacome M.A., Toledo-Antonio J.A. Microscopy and Microanalysis, 2005. v. 11. p. 1966–1967.
61. Zhou W., Ross-Medgaarden E.I., Knowles W.V., Wong M.S., Wachs I.E., C.J. Nature Chem. 2009. v. 1. p. 722–728.
62. Boyse R.A., Ko E.I. Catal. Letters. 1997. v. 49. p. 17–23.
63. Boyse R.A., Ko E.I. J. Catalysis. 1998. v. 179. p. 100–110.
64. Barton D.G., Soled S.L., Meitzner G.D., Fuentes G.A., Iglesia E. J. Catal. 1999. v. 181. p. 57–72.
65. Arribas M.A., Márquez F., Martínez A. J. Catal. 2000. v. 190. p. 309–319.
66. Busto M., Benítez V.M., Vera C.R., Grau J.M., Yori J.C. Appl. Catal. A: Gen. 2008. v. 347. p. 117–125.
67. Galano A., Rodríguez-Gattorno G., Torres-García E. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. v. 10. p. 4181–4188.
68. Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S., Kir'yanov D.I., Belyi A.S., Paukshtis E.A., Leonteva N.N., Gulyaeva T.I., Shilova A.V., Drozdov V.A. Proc. Eng. v. 113. 2015. p. 62–67.
69. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Соловьев Л.А., Михлин Ю.Л., Паукиитис Е.А., Кузнецов П.Н. Журн. Физ. Химии. 2012. т. 86. № 10. с. 1719–1723.
70. Cortés-Jácome M.A., Toledo-Antonio J.A., Armendáriz H., Hernández I., Bokhimi X. J. Solid State Chem. 2002. v. 164. p. 339–344.
71. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2011. 262 с.
72. Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. Журн. Сиб. Фед. ун-та. Сер.: Техника и технологии. 2011. № 4. с. 438–452.
73. Брей В.В. Теоретич. и эксп. химия. 2005. т. 41. № 3. с. 156–165.
74. Triwahyono S., Yamada T., Hattori H. Appl. Catal. A: Gen. 2003. v. 250. p. 75–81.
75. Garvie R.C. J. of Phys. Chem. 1965. v. 69. p. 1238–1243.
76. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Нефтехимия. 2012. т. 52. № 5. с. 377–382.
77. Busto M., Grau J.M., Vera C.R. Appl. Catal. A: Gen. 2010. v. 387. p. 35–44.
78. Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Miseo S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., Meitzner G.D. Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. v. 101. p. 533–542.
79. Song Y., Zhang J., Zhou X., Wang J.-A., Xu L., Yu G. Catal. Today. 2011. v. 166. p. 67–72.
80. Di Gregorio F., Keller V. J. Catal. 2004. v. 225. p. 45–55.
81. Шкуренко В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И., Паукиитис Е.А., Белый А.С. Химия в интересах устойчивого развития. 2017. т. 25. № 1. с. 103–107.
82. 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. v. 152. p. 94–100.
83. Ivanov A.V., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Houzvicka J.I. Catal. Today. 2002. v. 73. p. 95–103.
84. Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов, Паукиитис Е.А., Белый А.С. Кинетика и катализ. 2010. т. 51. № 4. с. 608–618.
85. Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукиитис Е.А., Бальжинимаев Б.С., Белый А.С. Катализ в пром-сти. 2013. № 6. с. 51–60.
86. Tian G., Xu Y., Xu Z., Tian Z., Lin L. Chinese J. Catal. 2008. v. 29. p. 415–417.