

УДК 542.973: 547.532: 66.095.21.097

## Оптимизация химического состава катализатора Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций

Е. Д. ФЕДОРОВА, М. О. КАЗАКОВ, А. В. ЛАВРЕНОВ, К. С. БУЯЛЬСКАЯ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, Т. И. ГУЛЯЕВА, А. В. ШИЛОВА

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: jane@ihcp.ru

### Аннотация

Впервые показана возможность использования доступного и простого в синтезе боратсодержащего оксида алюминия в качестве кислотного носителя для катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Изучен фазовый состав, текстурные характеристики и кислотные свойства систем B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием оксида бора 0.9–39.0 мас. %, полученных при смешивании псевдобемита с твердой ортоборной кислотой и последующем прокаливании при температуре 600 °C. На примере гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол показано, что наиболее эффективен образец Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, носитель которого содержит 27.5 мас. % оксида бора. Данный катализатор обеспечивает практически полное гидрирование бензола и максимальный выход метилцикlopентана (12.1 мас. %) и изогептанов (43.5 мас. %) при температуре 350 °C. Более высокая селективность протекания реакций изомеризации в этом случае связана с меньшим количеством сильных кислотных центров на поверхности катализатора.

**Ключевые слова:** боратсодержащий оксид алюминия, гидроизомеризация, снижение содержания бензола

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ужесточением экологических требований актуальным становится создание и развитие технологий производства высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, прежде всего бензола. К таким технологиям относятся и процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, в ходе которого последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана (ЦГ) в метилцикlopентан (МЦП), что позволяет исключить снижение октанового числа.

В качестве катализаторов гидроизомеризации используют бифункциональные системы, где в роли гидрирующего компонента традиционно выступает платина или палладий, а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или аниономодифицированный диоксид циркония [1–6]. К недо-

статкам вышеописанных систем можно отнести сложность их приготовления, высокую стоимость кислотного носителя и ограниченный температурный интервал для их использования, не оптимальный для достижения высокого выхода метилцикlopентана.

В данной работе в качестве кислотного носителя для катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций предложено использовать боратсодержащий оксид алюминия, который характеризуется низкой стоимостью и простотой получения, а также высокой стабильностью в гидротермальных условиях и восстановительных средах [7].

Цель данной работы – изучение влияния химического состава боратсодержащего носителя на его физико-химические свойства, а также исследование каталитических свойств бифункциональных систем Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления кислотных носителей  $B_2O_3-Al_2O_3$  (образцы ВА- $x$ , где  $x$  – фактическое содержание  $B_2O_3$ , мас. %) в качестве исходных компонентов использовали псевдобемит (производитель ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань) и ортоборную кислоту. Псевдобемит смешивали с твердой ортоборной кислотой, количество которой определялось в зависимости от заданного содержания  $B_2O_3$  в получаемом носителе (табл. 1). Далее полученную массу упаривали на водяной бане, периодически перемешивая, затем сушили при 120 °C в течение 16 ч. Высушенный материал измельчали и прокаливали в муфеле при температуре 600 °C в течение 16 ч. Отличительная особенность данного метода синтеза систем  $B_2O_3-Al_2O_3$  состоит в использовании ортоборной кислоты в твердом виде, что максимально упрощает процедуру приготовления носителя. Для сравнения использовали оксид алюминия (образец А), который был получен прокаливанием псевдобемита при температуре 600 °C в течение 16 ч. Для получения бифункциональных катализаторов (образцы Pt/ВА- $x$  и Pt/A) носители пропитывали раствором  $H_2PtCl_6$  по влагоемкости из расчета достижения содержания платины в конечных образцах на уровне 0.3 мас. %, сушили при 120 °C и прокаливали при 500 °C.

Содержание оксида бора в прокаленных образцах  $B_2O_3-Al_2O_3$  определяли методом АЭС-ИСП на спектрометре Varian 710-ES.

Термический анализ гидроксидных предшественников носителей (после сушки при 120 °C) проводили на приборе STA 449 C (Netzsch) в потоке газовой смеси состава 20 об. %  $O_2$  + 80 об. % Ar в интервале температур 25–1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом  $CuK_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418$  нм). Образцы сканировали в области углов  $2\theta = 5$ –80° с шагом 0.1° и временем накопления 7 с в каждой точке при комнатной температуре. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с помощью программного комплекса EVA (Bruker) с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 (версия 2006 г.). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера.

Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77.4 K получали на анализаторе ASAP-2020 (Micromeritics). Диапазон равновесных относительных давлений  $P/P_0$  составлял от  $10^{-5}$  до 0.996. Перед проведением адсорбционных измерений все образцы вакуумировали при 300 °C в течение 6 ч. Расчеты удельной поверхности по БЭТ ( $S_{yд}$ ) выполняли в интер-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав, текстурные характеристики и размер ОКР для образцов носителей с различным содержанием оксида бора

Образцы*	Содержание $B_2O_3$ , мас. %		$S_{yд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	ОКР $Al_2O_3$ , нм
	номинальное	фактическое			
A	–	–	190	0.44	7.0
BA-0.9	1.0	0.9	229	0.46	6.2
BA-2.7	3.0	2.7	265	0.46	5.6
BA-4.4	5.0	4.4	281	0.46	5.1
BA-9.3	10.0	9.3	287	0.46	4.1
BA-13.9	15.0	13.9	243	0.41	3.0
BA-17.3	20.0	17.3	204	0.38	2.0
BA-27.5	30.0	27.5	128	0.28	2.0
BA-39.0	40.0	39.0	58	0.18	–

\* Здесь и в табл. 2: цифры в обозначениях образцов соответствуют фактическому содержанию  $B_2O_3$  в носителе, мас. %.

вале равновесных относительных давлений паров азота 0.05–0.25 по изотерме адсорбции. Объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) определяли по величине адсорбции азота при равновесном относительном давлении, равном 0.990.

Образцы исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu). Для этого образцы прессовали в таблетки без связующего с толщиной 0.010–0.025 г/см<sup>2</sup>, помещали в измерительную ячейку и прокаливали в вакууме при температуре 400 °C в течение 2 ч. Спектры регистрировали при комнатной температуре в области волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> (разрешение 4 см<sup>-1</sup>) с накоплением и усреднением результатов 50 измерений. Спектры адсорбированного CO получали при комнатной температуре.

Термопрограммируемую десорбцию (ТПД) аммиака проводили на анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics). Для экспериментов использовали смесь 10 об. % NH<sub>3</sub> в гелии. Скорость потока через реактор с образцом составляла 25 см<sup>3</sup>/мин. Перед экспериментом образец продували гелием при 550 °C в течение 1 ч, затем охлаждали в токе He до температуры 100 °C. Адсорбцию NH<sub>3</sub> проводили при этой же температуре в течение 1 ч, затем продували гелием для удаления физически адсорбированного аммиака в течение 1 ч. Процесс ТПД аммиака проводили в интервале температур 100–550 °C со скоростью нагрева измерительной ячейки 10 °C/мин. Для выхода спектра на базовую линию образец выдерживали при температуре 550 °C.

Гидроизомеризацию модельной смеси *n*-гептан – бензол (80 мас. % *n*-гептана и 20 мас. % бензола) проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 1.5 МПа, массовой скорости подачи жидкого сырья (МСПС) 3.0 ч<sup>-1</sup>, молярном соотношении водород/сырье, равном 5, и температуре 350 °C. Перед началом экспериментов образцы катализаторов активировали в токе водорода при 400 °C. Составы продуктов анализировали в режиме on line с использованием газового хроматографа “Хромос ГХ-1000”, снабженного капиллярной колонкой (длина 100 м, фаза DB-1) и пламенно-ионизационным детектором. При расчете показателей гидроизомеризации учитывали количество водорода, поглощенного в процессе. Фор-

мулы для расчета степени превращения исходных углеводородов, выходов и селективностей образования продуктов реакции приведены в работе [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для реакции изомеризации циклогексана в метилцикlopентан, составляющей основу для компенсации потерь октанового числа жидких продуктов гидроизомеризации вследствие превращения бензола в циклогексан, более благоприятна высокотемпературная область. Это связано с тем, что при увеличении температуры возрастает термодинамическая стабильность МЦП по сравнению с ЦГ. По данным [8], равновесное соотношение МЦП/ЦГ при 250 °C составляет 3.7, при 300 °C – 5.2, а при 350 °C достигает 6.7. Известные данные о кислотных свойствах и каталитической активности боратсодержащего оксида алюминия в реакциях дегидратации спиртов [9, 10], изомеризации алканов [11, 12] и олигомеризации бутенов [13, 14] указывают на потенциальную перспективность его использования в качестве носителя для катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих фракций.

В нашей работе получено восемь образцов носителей B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием оксида бора 0.9–39.0 мас. % (см. табл. 1). В качестве образца сравнения использовали чистый оксид алюминия. Как видно, данные по фактическому и номинальному содержанию оксида бора в образцах B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хорошо согласуются между собой. Следовательно, практически весь введенный на стадии синтеза бор после термообработки остается в системе.

На ДТГ-кривых гидроксидных предшественников носителей наблюдаются три основные области потери массы (рис. 1, а). Удаление физически адсорбированной воды происходит до 200 °C. Пики в областях 250–330 и 350–530 °C характеризуют дегидратацию псевдобемита и кристаллизацию γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно [15] и, согласно данным ДТА, сопровождаются эндотермическими эффектами (см. рис. 1, б). Для гидроксидного предшественника образца ВА-39.0 наблюдается потеря массы в интервале температур 150–225 °C с соответствующим эндотермическим

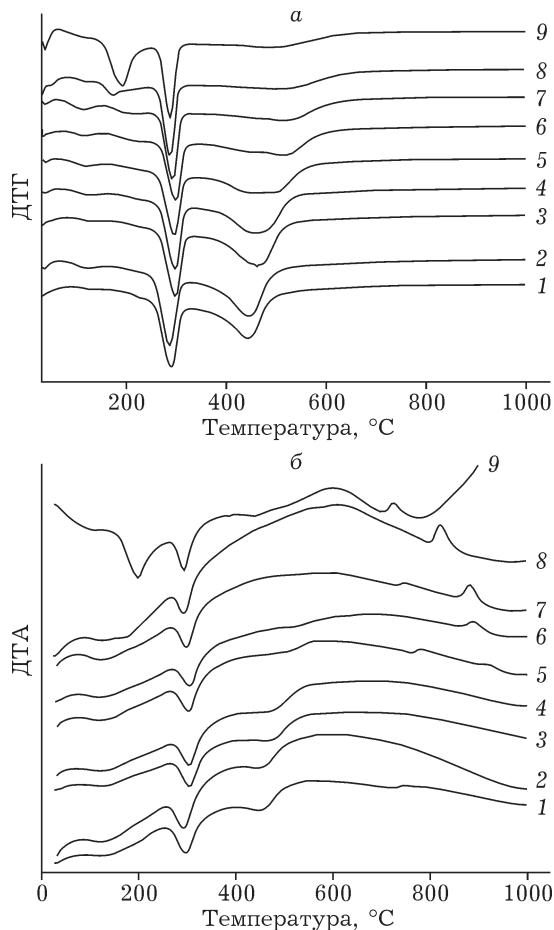


Рис. 1. Кривые ДТГ (а) и ДТА (б) гидроксидных предшественников образцов оксидных носителей: 1 – А, 2 – ВА-0.9, 3 – ВА-2.7, 4 – ВА-4.4, 5 – ВА-9.3, 6 – ВА-13.9, 7 – ВА-17.3, 8 – ВА-27.5, 9 – ВА-39.0. Здесь и на рис. 2: цифры в названии образца означают содержание  $B_2O_3$ , мас. %.

эффектом. Это указывает на наличие в системе значительного количества свободной борной кислоты, которая разлагается в данном температурном диапазоне. С увеличением содержания оксида бора в системе  $B_2O_3-Al_2O_3$  пик потери массы, характеризующий формирование кристаллической фазы  $\gamma-Al_2O_3$ , размывается и смещается в более высокотемпературную область, что связано с замедлением процесса кристаллизации оксида алюминия. На ДТА-кривых образцов с содержанием оксида бора 9.3 мас. % и выше в интервале температур 700–950 °C присутствуют экзотермические пики, которые соответствуют формированию кристаллических алюмоборатов [16]. Причем с ростом содержания оксида бора в образцах с 9.3 до 39.0 мас. % наблюдается смещение максимума данного пика с 920 до 725 °C.

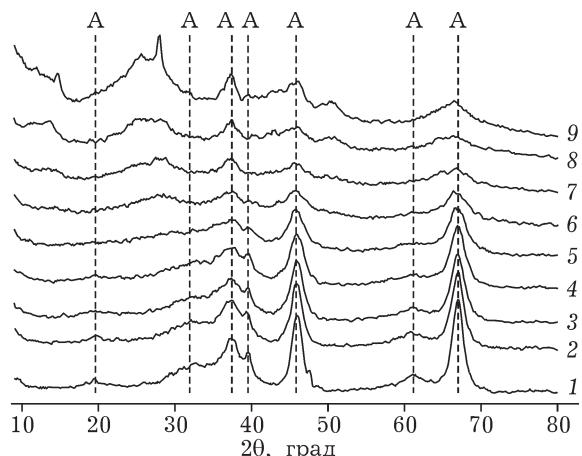


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксидных носителей с различным содержанием оксида бора: 1 – А, 2 – ВА-0.9, 3 – ВА-2.7, 4 – ВА-4.4, 5 – ВА-9.3, 6 – ВА-13.9, 7 – ВА-17.3, 8 – ВА-27.5, 9 – ВА-39.0; А – рефлексы, соответствующие фазе  $\gamma-Al_2O_3$ ; обозн. см. рис. 1.

На дифрактограммах образцов оксидных носителей (рис. 2) наблюдаются рефлексы, характерные для фазы  $\gamma-Al_2O_3$ . С ростом содержания оксида бора в системе  $B_2O_3-Al_2O_3$  происходит постепенное снижение интенсивности и уширение рефлексов  $\gamma-Al_2O_3$ , что указывает на увеличение доли аморфной фазы в составе образцов [17]. При этом уменьшается размер первичных частиц  $\gamma-Al_2O_3$  (см. табл. 1). Таким образом, по данным рентгенофазового и термического анализа, введение борной кислоты в псевдобемит препятствует кристаллизации оксида алюминия. Однако эффект торможения кристаллизации оксида алюминия в меньшей степени проявляется для образцов  $B_2O_3-Al_2O_3$ , полученных смешением псевдобемита с твердой ортоборной кислотой, так как после термообработки следы фазы  $\gamma-Al_2O_3$  обнаруживаются вплоть до содержания оксида бора 39.0 мас. %. В то же время образцы  $B_2O_3-Al_2O_3$ , полученные обработкой гидроксида алюминия водным раствором  $H_3BO_3$ , рентгеноаморфны уже при содержании  $B_2O_3$  на уровне 10 мас. % [18]. На дифрактограммах образцов  $B_2O_3-Al_2O_3$  с содержанием оксида бора 13.9 мас. % и выше проявляются широкие рефлексы в области углов  $2\theta = 12-17$  и  $21-29^\circ$ , что может указывать на образование дисперсных алюмоборатов или плохоокристаллизованной фазы  $B_2O_3$  [19]. Для образца ВА-39.0 в данной области углов  $2\theta$  присутствуют рефлексы око-

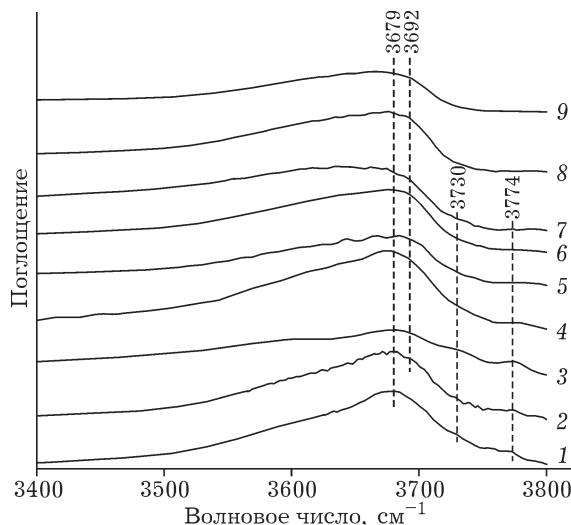


Рис. 3. ИК-спектры образцов носителей в области поглощения гидроксильных групп: 1 – А, 2 – ВА-0.9, 3 – ВА-2.7, 4 – ВА-4.4, 5 – ВА-9.3, 6 – ВА-13.9, 7 – ВА-17.3, 8 – ВА-27.5, 9 – ВА-39.0. Обозн. см. рис. 1.

ло 14.5 и 28°, которые могут быть отнесены к фазе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 13-0570).

В табл. 1 приведены текстурные характеристики оксидных носителей. Видно, что зависимость величины удельной поверхности от химического состава системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носит экстремальный характер. При этом максимальные значения  $S_{уд}$  (281–287 м<sup>2</sup>/г) соответствуют образцам с массовой долей оксида бора 4.4–9.3 %. Все образцы, содержащие до 9.3 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют близкий по величине объем пор. При дальнейшем увеличении содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удельная поверхность и объем пор уменьшаются. По-видимому, это связано с тем, что в ходе термообработки оксид бора расплывается и заполняет поровое пространство оксида алюминия [20, 21].

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало, что на поверхности оксида алюминия (образец А) присутствуют три типа гидроксильных групп, которым в спектрах соответствуют полосы поглощения (п. п.) при 3679, 3730 и 3774 см<sup>-1</sup>. Согласно данным [10], эти группы имеют кислый, нейтральный и основный характер соответственно. Первые две полосы характеризуют мостиковые OH-группы в асимметричном (п. п. при 3679 см<sup>-1</sup> соответствует Al<sub>o</sub>–O(H)–Al<sub>t</sub>, где Al<sub>o</sub> и Al<sub>t</sub> – ионы алюминия в октаэдрической и тетраэдрической координациях соответственно) и симметричном окружении (п. п.

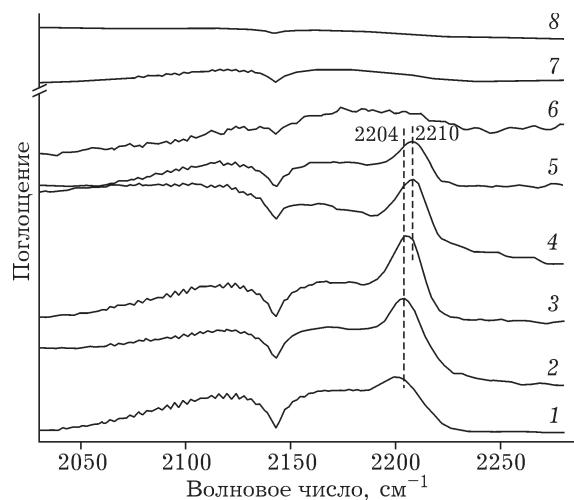


Рис. 4. ИК-спектры адсорбированного СО (10 торр, 25 °С): 1 – А, 2 – ВА-0.9, 3 – ВА-2.7, 4 – ВА-4.4, 5 – ВА-9.3, 6 – ВА-13.9, 7 – ВА-17.3, 8 – ВА-27.5. Обозн. см. рис. 1.

при 3730 см<sup>-1</sup> соответствует Al<sub>o</sub>–O(H)–Al<sub>o</sub>) [22]. Полоса поглощения при 3774 см<sup>-1</sup> относится к терминальным OH-группам, связанным с катионом алюминия в тетраэдрической координации [22]. Модифицирование оксида алюминия оксидом бора приводит к появлению в ИК-спектрах п. п. при 3692 см<sup>-1</sup>, которая характеризует группы B–OH [10, 12]. Наличие этих групп определяет формирование бренстедовской кислотности у боратсодержащего оксида алюминия [16]. Введение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в оксид алюминия на уровне 13.9 мас. % приводит к исчезновению терминальных OH-групп (см. рис. 3).

После адсорбции СО в ИК-спектрах оксида алюминия и образцов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих от 0.9 до 9.3 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдаются п. п. с частотами 2204–22210 см<sup>-1</sup> (рис. 4), соответствующие комплексам СО с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) средней силы [22]. При увеличение содержания оксида бора до 13.9 мас. % эти полосы исчезают.

Таким образом, при введении B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в оксид алюминия на поверхности системы появляются бренстедовские кислотные центры (БКЦ). С ростом содержания оксида бора в системе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит переход от кислотно-основного характера поверхности к кислотному. При этом на поверхности носителей не остается ЛКЦ.

Оценка количества кислотных центров оксидных носителей проведена методом ТПД

ТАБЛИЦА 2

Кислотность образцов носителей по данным ТПД аммиака

Образцы	Количество кислотных центров, мкмоль NH <sub>3</sub> /г			
	Слабые (до 250 °C)	Средней силы (250–350 °C)	Сильные (350–550 °C)	Всего
A	66	108	110	284
BA-0.9	71	118	126	316
BA-2.7	74	126	142	342
BA-4.4	88	151	172	411
BA-9.3	108	167	178	453
BA-13.9	117	173	169	458
BA-17.3	106	152	150	408
BA-27.5	109	133	106	349
BA-39.0	99	136	88	322

*Примечание.* Обозн. см. табл. 1.

аммиака (табл. 2). Долю слабых, средних и сильных кислотных центров определяли, рассчитывая площадь под кривой ТПД в интервалах температур до 250, 250–350 и 350–550 °C соответственно. Согласно полученным данным, зависимость числа кислотных центров от содержания оксида бора в системе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проходит через максимум, который достигается при содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на уровне 9.3–13.9 мас. %. При этом общее количество кислотных центров увеличивается примерно на 60 отн. % по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия. Зависимости количества слабых, средних и сильных кислотных центров от химического состава системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также имеют экстремальный характер. Введение в оксид алюминия относительно небольшого количества B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.7–4.4 мас. %) в большей мере способствует увеличению числа сильных кислотных центров. Дальнейший рост содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует увеличению концентрации слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы. Так, для образцов, содержащих 27.5–39.0 мас. % оксида бора, характерна более низкая концентрация сильных кислотных центров, даже по сравнению с чистым оксидом алюминия.

С целью выбора оптимального катализатора проведено исследование свойств образцов Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного химического состава в реакции гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол. Содержание

платины в бифункциональных катализаторах серии Pt/BA-*x* и в образце Pt/A составляло 0.3 мас. %. Согласно полученным данным (рис. 5), максимальная степень превращения бензола при температуре 350 °C составляет 98.5–98.7 % и достигается на образцах Pt/BA-17.3 и Pt/BA-27.5. Для всех остальных образцов степень превращения бензола изменяется в пределах 92.5–95.2 %. При повышении содержания оксида бора в системе Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 4.4 мас. % возрастает конверсия *n*-гептана, что связано с ростом кислотности образцов (см. табл. 2). Кроме того, выход углеводородных газов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> с 7.7 мас. % повышается до максимального значения (26.8

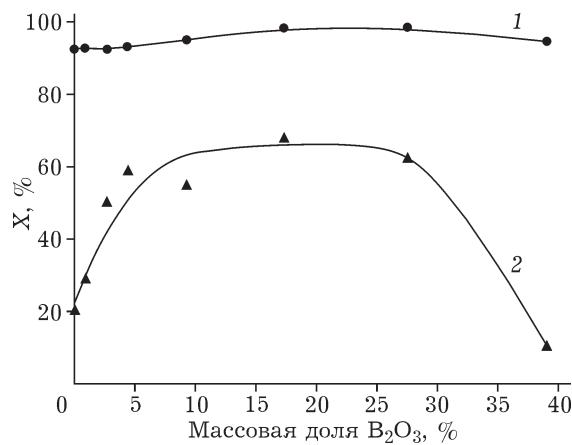


Рис. 5. Влияние содержания оксида бора в системе Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на степень превращения X исходных компонентов смеси *n*-гептан – бензол при температуре 350 °C: 1 – бензол, 2 – *n*-гептан.

ТАБЛИЦА 3

Показатели гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол при 350 °C

Образцы	Выход, мас. %				Селективность, %		МЦП/ЦГ	$(C_1+C_2)/(C_3+C_4)$
	$C_1-C_4^*$	$C_{5+}^*$	МЦП	изо- $C_7$	МЦП	изо- $C_7$		
Pt/A	7.7	94.0	0.3	1.1	1.8	5.8	0	0.4
Pt/BA-0.9	11.3	90.6	0.3	1.3	1.8	4.9	0.0	0.4
Pt/BA-2.7	21.6	80.6	0.5	2.0	2.7	4.4	0.0	0.3
Pt/BA-4.4	26.8	75.7	0.8	2.8	4.6	5.5	0.1	0.3
Pt/BA-9.3	22.8	79.5	3.0	9.8	16.2	21.9	0.3	0.2
Pt/BA-17.3	9.8	92.2	8.4	41.1	44.2	75.7	2.3	0.2
Pt/BA-27.5	5.1	96.6	12.1	43.5	63.4	86.8	3.1	0.1
Pt/BA-39.0	1.3	100.2	3.5	7.1	18.9	85.2	0.2	0

*Примечание.* Обозн. см. табл. 1.

\* Суммарный выход углеводородов  $C_1-C_4$  и  $C_{5+}$  более 100 мас. % связан с поглощением водорода, которое происходит во время реакции.

мас. %) для всей серии исследуемых образцов (табл. 3). При дальнейшем повышении содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах с 4.4 до 27.5 мас. % степень превращения *n*-C<sub>7</sub> изменяется слабо (см. рис. 5). В то же время возрастает селективность реакций гидроизомеризации, что приводит к снижению выхода углеводородов  $C_1-C_4$  и увеличению выхода целевых продуктов: метилцикlopентана и изоалканов C<sub>7</sub> (см. табл. 3). Повышение селективности протекания целевых реакций изомеризации в этом случае можно объяснить тем, что с ростом содержания оксида бора с 4.4 до 27.5 мас. % на поверхности образцов уменьшается число сильных кислотных центров (см. табл. 2), которые, предположительно, отвечают за побочные реакции гидрокрекинга. Кроме того, снижение соотношения  $(C_1 + C_2)/(C_3 + C_4)$  (см. табл. 3) указывает на уменьшение интенсивности реакций крекинга на металлических центрах (гидрогенолиза), что также способствует росту селективности изомеризации.

Наиболее эффективен в гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол катализатор Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, носитель которого содержит 27.5 мас. % оксида бора (образец Pt/BA-27.5). На данном катализаторе обеспечивается наиболее высокая селективность образования МЦП и изогептанов и при этом достигается максимальный выход этих продуктов (см. табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что в ходе получения систем B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем смешивания псевдобемита с твердой ортоборной кислотой и последующего прокаливания при температуре 600 °C происходит взаимодействие компонентов системы, которое вызывает торможение процесса кристаллизации оксида алюминия. Введение оксида бора в оксид алюминия приводит к появлению на поверхности системы бренстедовских кислотных центров и увеличению общей кислотности образцов.

В ходе изучения катализических свойств установлено, что в гидроизомеризации модельной смеси *n*-гептан – бензол наиболее эффективен образец Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, носитель которого содержит 27.5 мас. % оксида бора. На основании данных о полном гидрировании бензола, высоких выходах и селективности образования целевых продуктов гидроизомеризации (метилцикlopентана и изогептанов), которые обеспечиваются на данном катализаторе при температуре 350 °C, можно сделать вывод о перспективности его применения в гидроизомеризации реального сырья.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Н. В. Антоничевой за проведение термического анализа.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Arribas M. A., Marquez F., Martinez A. // *J. Catal.* 2000. Vol. 190. P. 309–319.
- 2 Gopal S., Smirniotis P. G. // *Appl. Catal. A*. 2003. Vol. 247. P. 113–123.
- 3 Miyaji A., Okuhara T. // *Catal. Today*. 2003. Vol. 81. P. 43–49.
- 4 Benitez V. M., Grau J. M., Yori J. C., Pieck C. L., Vera C. R. // *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20. P. 1791–1798.
- 5 Казаков М. О., Лавренов А. В., Данилова И. Г., Бельская О. Б., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 4. С. 583–588.
- 6 Казаков М. О., Лавренов А. В., Бельская О. Б., Данилова И. Г., Арбузов А. Б., Гуляева Т. И., Дроздов В. А., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 1. С. 104–109.
- 7 Tsai M. C., Chen Y. W. // *Catal. Lett*. 1990. Vol. 6. P. 225–230.
- 8 Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
- 9 Li C., Chen Y.-W. // *Catal. Lett*. 1993. Vol. 19. P. 99–108.
- 10 Farias A. M. D. de, Esteves A. M. L., Ziarelli F., Caldarelli S., Fraga M. A., Appel L. G. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 227. P. 132–138.
- 11 Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G. E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. Vol. 104. P. 171–177.
- 12 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A. // *Appl. Catal. A*. 1998. Vol. 170. P. 159–168.
- 13 Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI, № 4. С. 75–84.
- 14 Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 249–255.
- 15 Guzman-Castillo M. L., Bokhimi X., Toledo-Antonio A., Salmones-Blasquez J., Hernandez-Beltran F. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 2099–2106.
- 16 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A., Navio J. A., Macias M. // *J. Catal.* 1998. Vol. 173. P. 333–344.
- 17 Forni L., Fornasari G., Tosi C., Trifiro F., Vaccari A., Dumeignil F., Grimblot J. // *Appl. Catal. A*. 2003. Vol. 248. P. 47–57.
- 18 Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорпилюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 87–95.
- 19 Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2369–2377.
- 20 Curtin T., McMonagle J. B., Hodnett B. K. // *Appl. Catal. A*. 1992. Vol. 93. P. 91–101.
- 21 Colorio G. C., Auoux A., Bonnetot B. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1992. Vol. 38. P. 2565–2573.
- 22 Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.