

УДК 541.128.13:542.952.1:547.313.4:546.831 226

## Каталитическая изомеризация алканов на анионмодифицированных формах диоксида циркония

П. Н. КУЗНЕЦОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА, А. В. КАЗБАНОВА

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: [kpn@icct.ru](mailto:kpn@icct.ru)*

### Аннотация

Представлены результаты систематических исследований физико-химических закономерностей формирования и изомеризирующей активности катализаторов на основе диоксида циркония, модифицированного сульфатными и вольфраматными анионами и различными трехвалентными катионами, в зависимости от состава и условий приготовления.

**Ключевые слова:** оксидные катализаторы, анионное модифицирование, алканы, каталитическая изомеризация, моторные топлива

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы базовые нефтяные месторождения Западной Сибири вступили в фазу падающей добычи, а темпы освоения новых месторождений не соответствуют темпам воспроизводства запасов. К приоритетным по воспроизводству и наращиванию добычи углеводородов отнесены месторождения Восточной Сибири, Республики Саха (Якутия) и Дальнего Востока [1–3].

На территории Красноярского края имеются значительные запасы углеводородного сырья – нефти и природного газа [3–6]. Согласно Государственному балансу, на 01.01.06 г. геологические запасы в недрах края по сумме категорий  $C_1 + C_2$  составляют 2935.5 млн т нефти, 137.21 млн т конденсата и 1181.76 млрд  $m^3$  природного газа; их извлекаемые запасы составляют 875.2, 80.56 млн т и 1181.76 млрд  $m^3$  соответственно [5]. Оценка запасов находится в начальной стадии, степень разведанности нефти составляет 4.4 %, газа – 7.6 %. Месторождения распределены по территории края неравномерно, в обобщенном виде выделены укрупненные нефтегазоносные районы, в частности Северо-Западный район, где расположена Пур-Тазовская нефтегазоносная область с крупней-

шим Ванкорским месторождением, и Юго-Восточный район, где находится западная часть Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции с крупнейшим Юрубчено-Тохомским и крупными Куюмбинским, Собинским и другими месторождениями.

Большинство месторождений Красноярского края, как и всей Восточной Сибири и Якутии, нефтегазовые. Почти все нефти относятся к высококачественным низкосернистым и легким сортам. Природный газ большинства месторождений практически не содержит сероводорода и отличается повышенным содержанием этана, пропана и бутана (на Юрубченском месторождении их суммарное содержание достигает примерно 11 %), а также гелия (его средневзвешенные концентрации на месторождениях составляют 0.38 %, на Собинском месторождения – 0.57 %) [2, 7]). Для сравнения заметим, что перерабатываемый на Оренбургском гелиевом заводе природный газ Оренбургского газоконденсатного месторождения содержит всего 0.056 % гелия.

Промышленная добыча нефти в Красноярском крае началась в конце 2009 г. на Ванкорском месторождении. В 2010 г. компанией “Роснефть” там планируется добыть 12 млн т нефти для заполнения экспортного нефтепровода “Восточная Сибирь – Тихий океан”, а в

последующие годы добыча достигнет 25 млн т. Следующий этап предусматривает крупномасштабное освоение нефтегазовых месторождений Юрубчено-Тохомской зоны (на государственном балансе числится более 580 млн т извлекаемых запасов нефти, 880 млрд м<sup>3</sup> газа и 69.5 млн т конденсата). К обустройству первоочередного участка месторождения компания «Роснефть» приступает в 2010 г. С вводом этих и других месторождений край превратится в крупную нефте- и газодобывающую провинцию России. Эффективное освоение нефтегазовых месторождений, богатых легкими углеводородами и гелием, требует системного подхода, организации с самого начала глубокой комплексной переработки сырья в высококачественную конкурентоспособную продукцию – моторные топлива, химические вещества, гелий и другие продукты с высокой добавленной стоимостью [3, 4].

Нефтеперерабатывающая отрасль в крае представлена Ачинским нефтеперерабатывающим заводом (АНПЗ) компании «Роснефть» с объемом переработки в 2008 г. 6.8 млн т и мини заводами на Юрубченском, Пайгинском и Ванкорском месторождениях по производству моторных топлив для местных нужд. Ачинский завод был введен в эксплуатацию в 1982 г. с неглубокой схемой переработки по топливному варианту, включающему атмосферную перегонку, гидроочистку и каталитический риформинг. Пуск в эксплуатацию в 2008 г. установки изомеризации и другие мероприятия по модернизации технологической схемы позволили повысить качество выпускаемых на АНПЗ моторных топлив, довести долю высокооктановых бензинов стандарта Евро-3 до 100 %. Программа мероприятий по технологической модернизации завода включает строительство других установок, в том числе новых каталитических установок риформинга, изомеризации, крекинга. К 2012 г. объем переработки нефти планируется довести до 8 млн т.

В настоящее время на АНПЗ перерабатывается нефть месторождений Западной Сибири. В ближайшей перспективе на завод поступит нефть из месторождений Юрубчено-Тохомского района. В этой связи следует отметить, что нефти этих месторождений, как и других месторождений Восточной Сибири, существенно различаются по фракционному

и углеводородному составу от нефтей западно-сибирских месторождений [3]. В частности, бензиновые фракции нефтей Юрубченского, Собинского и Курумбинского месторождений содержат значительно меньше изоалканов, в два раза меньше нафтеновых углеводородов и в два раза больше трудноперерабатываемых нормальных алканов [8]. Как следствие, переход на новое сырье может привести к ухудшению показателей основных процессов (изомеризации и риформинга) получения компонентов моторных топлив, и потребуются проведение соответствующих технологических разработок.

В последние годы также быстрыми темпами растут потребности в высококачественном дизельном топливе из-за расширяющегося парка современных легковых и грузовых автомобилей с дизельными двигателями. Особо актуально производство высокоцетановых и низкозастывающих сортов дизельного топлива для холодных сибирских и северных регионов России. Задача повышения качества моторных топлив на российских НПЗ определена Федеральным законом РФ «О техническом регулировании», в частности техническим регламентом, утвержденным Постановлением Правительства РФ № 609 от 12.10.2005 г., который установил сроки перехода к использованию более эффективных и экологически безопасных топлив. Главная проблема отечественной нефтепереработки при решении этой задачи состоит в значительном отставании уровня каталитического производства от мирового.

Универсальное направление совершенствования производства высококачественных моторных топлив – создание новых модификаций катализаторов и каталитических процессов скелетной изомеризации *n*-алкановых углеводородов бензиновых и дизельных фракций в соответствующие разветвленные изомеры с высокими октановыми и цетановыми характеристиками и более низкими, чем *n*-алканы, температурами замерзания и помутнения. Изомеризаты являются наиболее подходящими компонентами моторных топлив, удовлетворяющими всем требованиям к качеству и способности к смешению. Процессы их получения не связаны со значительными капитальными вложениями и эксплуа-

тационными затратами, так как протекают при низких температуре и давлении водорода; не требуется организации специального производства водорода, так как обычно достаточно водорода с установок риформинга. Существующие промышленные процессы изомеризации алканов предназначены для переработки пентан-гексановых фракций, ресурсы которых имеются на каждом нефтеперерабатывающем предприятии [9–12].

Изомеризация *n*-парафинов в скелетные изомеры – обратимый экзотермический процесс, причем увеличению выхода высокооктановых изомеров, особенно сильно разветвленных, благоприятствуют низкие температуры [13]. Промышленные процессы осуществляются в области термодинамического равновесия, поэтому показатели изомеризации в решающей степени определяются активностью катализаторов. Широко распространены катализаторы на основе цеолитов (HS-10 фирмы ЮОП, IP-632 Французского института нефти, катализатор Hysorag фирмы Sud-Chemie, отечественный катализатор СИ-1 НПП “Нефтехим”), хлористого алюминия (ЮОП I-8; I-80, I-82<sup>TM</sup>, I-84<sup>TM</sup>, I-120, I-120<sup>TM</sup>, 122<sup>TM</sup>, катализаторы фирмы ФИН IS-614; IS-614A, фирмы Энгельгард RD-291 и его аналоги НИП-РД, НИП-3А, созданные российской фирмой “Олкат”) [12]. В последние годы получают распространение катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония (LPI-100, фирма ЮОП) и отечественные аналоги ИПК-2С (фирма “Олкат”) [9] и СИ-2 НПП “Нефтехим” [10]. За рубежом ведутся разработки и внедряются новые типы катализаторов, не содержащих хлора и сочетающих достоинства хлористого алюминия и сульфатированного ZrO<sub>2</sub> (PI-242, фирма ЮОП [14]).

На АНПЗ реализована низкотемпературная изомеризация пентан-гексановой фракции (процесс ПЕНЕКС ДИГ фирмы ЮОП) на платинированном хлористом алюминии в качестве катализатора. Катализаторы такого типа отличаются высокой активностью, позволяют получать высокие выходы изомеризата. В то же время они имеют существенные недостатки, связанные с высокой чувствительностью к ядам, невозможностью регенерации и необходимостью введения добавок хлорсодержащих соединений в сырье. Для изомери-

зации алканов C<sub>7+</sub> такие катализаторы, как и другие известные промышленные катализаторы, малоэффективны из-за низкой селективности и малой устойчивости к дезактивации коксовыми отложениями. Содержание в сырье гептановой фракции не должно превышать 3–15 % (в зависимости от модификации процесса), содержание бензола – 3 %.

Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония сочетают основные достоинства хлористого алюминия и цеолитов. По каталитической активности они близки к хлористому алюминию, но, как и цеолиты, значительно более устойчивы к воздействию примесей и способны к регенерации. К настоящему времени опубликовано большое количество данных о физико-химических свойствах и изомеризирующей активности катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония, а также оксидов некоторых других металлов [15–19]. Каталитически активная форма представлена высокодисперсным диоксидом циркония метастабильной тетрагональной модификации, на поверхности которого закреплены сульфатные группы и имеются сильные брэнстедовские и льюисовские кислотные центры [15, 18]. Особое место занимают анионмодифицированные формы диоксида, промотированные двух- и трехвалентными катионами металлов.

Несмотря на большой объем исследований и опыт промышленного применения катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония, физико-химические закономерности их формирования изучены мало. Факторы и природа стабилизирующего действия анионных и катионных добавок и их влияния на кислотные и каталитические свойства до конца не установлены и остаются предметом активной дискуссии [15, 20–23]. Во многом это связано с метастабильностью каталитически активной формы диоксида циркония, вследствие чего его структурные характеристики и каталитическая активность в существенной мере зависят от способа приготовления. В значительно меньшей степени изучены аналогичные оксидные системы, модифицированные анионами WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, которые обнаруживают повышенную селективность при изомеризации длинноцепочечных алканов [15, 16, 24–28]. Такие системы

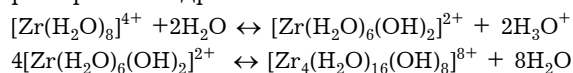
представляют значительный интерес для создания новых катализаторов изомеризации для получения как высокооктановых компонентов автобензинов, так и низкозастывающих и высокоцетановых компонентов дизельных топлив.

В настоящей статье представлены результаты систематических исследований физико-химических закономерностей формирования и изомеризирующей активности катализаторов на основе диоксида циркония, модифицированного сульфатными и вольфраматными анионами и различными трехвалентными катионами, в зависимости от состава и условий приготовления.

Методика приготовления включала синтез гидроксидного предшественника путем осаждения из водного раствора соли цирконила (в основном хлорида) раствором аммиака. Катионные и анионные добавки вводили как на стадии осаждения, так и пропиткой ксерогеля. В качестве катионных промоторов использовали катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  с атомной долей от 0.5 до 25 %. Анионное модифицирование осуществляли пропиткой ксерогеля растворами серной кислоты и солей вольфрамовой кислоты. Термическую обработку высушенных модифицированных образцов ксерогеля проводили в кварцевом реакторе на воздухе в интервале температур 350–700 °C (обычно в течение 3 ч). В тексте приняты следующие обозначения, например: 5Al<sup>3+</sup>/Zr600 – диоксид циркония, промотированный катионами алюминия в количестве 5 ат. % (в расчете на сумму катионов) после прокаливании при 600 °C; 6SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/5Al<sup>3+</sup>/Zr600 – соответствующий образец, содержащий 6 % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-групп.

#### ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПРОМОТОРОВ НА СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

При смешении раствора аммиака с раствором соли цирконила ступенчато протекают процессы гидролиза и поликонденсации, которые приводят сначала к образованию тетрамерного гидроксокомплекса:



При дальнейшем гидролизе тетрамера и конденсации продуктов образуются полиядерные гидроксокомплексы и коллоидные частицы

гидроксида циркония общего состава  $[\text{Zr}_4\text{O}_{8-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}]_n$ .

Важным параметром синтеза, влияющим на текстурные характеристики гидроксидного предшественника и образующегося из него диоксида, является реакция среды при формировании геля. Было установлено [29, 30], что при осаждении в щелочной среде при строго контролируемом постоянном значении pH 9.5 в получаемом ксерогеле доля мезопор выше по сравнению с микропористым ксерогелем, полученным по традиционной методике с добавлением осадителя к раствору соли цирконила, т. е. при переменном pH (от 0.6 до 9.5). После прокаливании такие образцы демонстрируют более высокую удельную поверхность и пористость.

Полученный ксерогель  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  представляет собой высокодисперсное рентгеноаморфное вещество с удельной поверхностью от 350 до 420 м<sup>2</sup>/г со среднестатистическим размером частиц-глобул около 3–4 нм. При прокаливании кристаллизация оксида начинается при температуре около 350 °C в двух формах – стабильной моноклинной (М) и метастабильной тетрагональной (Т). При повышении температуры Т-ZrO<sub>2</sub> претерпевает фазовый переход, при 600 °C его доля составляет около 10 %.

Введение катионов-промоторов в ксерогель приводит к увеличению в кристаллическом продукте прокаливании доли Т-формы ZrO<sub>2</sub>, причем тем больше, чем выше концентрация катионов [31, 32] (рис. 1). Одновременно по

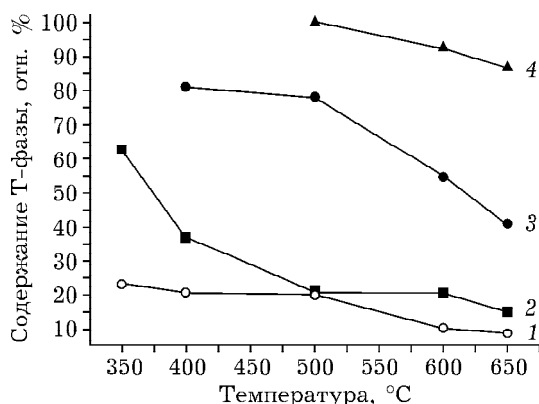


Рис. 1. Доля Т-формы ZrO<sub>2</sub> в зависимости от температуры прокалывания образцов с атомной долей марганца 0 (1), 1,5 (2), 5 (3), 10 % (4).

мере увеличения концентрации промоторов наблюдается существенное замедление скорости образования кристаллических фаз. Так, после прокаливания ксерогеля, промотированного катионами  $Mn^{3+}$  (5 ат. %), при 350 °C в течение 3 ч оксидная фаза находится в рентгеноаморфном состоянии. Кристаллический продукт, содержащий в основном Т-форму  $ZrO_2$ , образуется при повышении температуры до 400 °C. Однако при указанной атомной доле промотора (5 %) Т-форма малоустойчива, и при дальнейшем повышении температуры она претерпевает фазовый переход в стабильную М-форму (см. рис. 1). Увеличение атомной доли катионов  $Mn^{3+}$  до 10 % повышает термическую устойчивость Т-формы.

Для системы  $Al^{3+}/Zr600$  наблюдалась следующая закономерность изменения фазового состава в зависимости от атомной доли  $Al^{3+}$  [30–32]: при 0.5–1.5 % преобладает М-форма, с увеличением доли алюминия возрастает количество Т-формы. При атомной доле  $Al^{3+}$  5–10 % формируются обе метастабильные модификации  $ZrO_2$  (в том числе кубической), где катионы  $Al^{3+}$  находятся, по-видимому, в виде твердого раствора. При увеличении атомной доли катионов  $Al^{3+}$  процесс кристаллизации замедляется, оксидная система  $25Al^{3+}/Zr$  сохраняет рентгеноаморфное состояние при 600 °C в течение длительного времени (не менее 9 ч).

Изменение размеров кристаллитов  $ZrO_2$  в зависимости от температуры прокаливания показано на рис. 2. Введенные катионы тор-

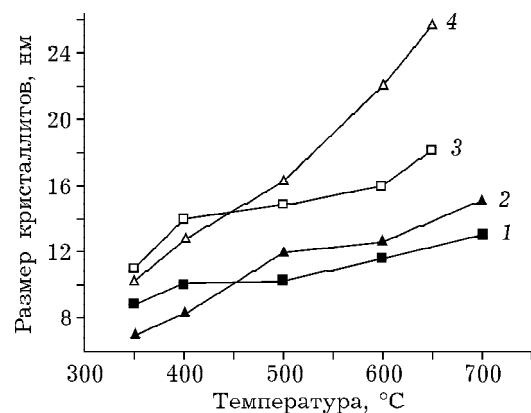


Рис. 2. Изменение размеров кристаллитов Т-формы  $ZrO_2$  (1, 3) и М-формы (2, 4) в зависимости от температуры прокаливания непромотированного ксерогеля (3, 4) и промотированного катионами  $Mn^{3+}$  (1, 2).

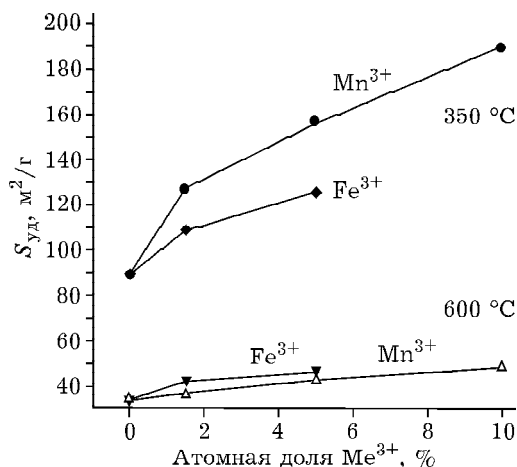


Рис. 3. Изменение удельной поверхности  $S_{уд}$  оксидной системы в зависимости от концентрации  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{3+}$  в  $ZrO_2$  после прокаливания при 350 и 600 °C.

мозят рост кристаллитов обеих форм, но в большей степени – рост кристаллитов Т-формы. После прокаливания при 700 °C их размеры составляют 13–14 нм, что намного меньше критической величины для фазового перехода (22–27 нм, [33]). Увеличение атомной доли промотирующих катионов способствует развитию удельной поверхности оксидной системы (рис. 3).

Аналогичные закономерности имеют место также в других  $Me^{3+}/Zr$ -системах с катионами  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  [32] и в целом согласуются с существующими представлениями о том, что стабилизация высокотемпературных форм  $ZrO_2$  (тетрагональной и кубической) катионными (и анионными) промоторами при термодинамически неблагоприятных температурах обусловлена их сдерживанием роста кристаллитов [15, 34–36]. Наноразмерные кристаллиты высокосимметричных высокотемпературных форм, в отличие от крупнокристаллических форм, термодинамически предпочтительнее М-формы за счет более низкой величины поверхностной энергии [33, 34].

Многие авторы полагают, что образование твердых растворов катионов промоторов в решетке тетрагонального  $ZrO_2$  является одним из факторов, влияющих на скорость роста кристаллитов и формирование соответствующих фаз [15]. На рис. 4 приведена зависимость доли образовавшейся при 600 °C Т-формы  $ZrO_2$  от разности радиусов катионов  $Zr^{4+}$  и  $Me^{3+}$  (атомная доля 1.5 %), которая опреде-

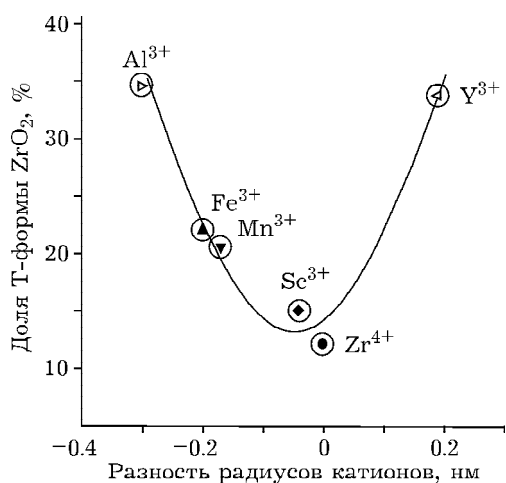


Рис. 4. Зависимость доли Т-формы ZrO<sub>2</sub> в оксидном продукте от разности радиусов катионов-промоторов и Zr<sup>4+</sup>. Атомная доля катионов 1.5 %, температура прокаливания 600 °С.

ляет вероятность образования твердых растворов. Видно, что чем больше разность радиусов катионов промоторов и Zr<sup>4+</sup> (в ту или другую сторону), тем сильнее стабилизирующий эффект. Наиболее эффективными стабилизаторами высокосимметричных фаз являются катионы Al<sup>3+</sup> и Y<sup>3+</sup>, размеры которых значительно отличаются от размера катионов Zr<sup>4+</sup>. Катионы Sc<sup>3+</sup> имеют радиус 0.83 нм, что близко к величине радиуса катионов Zr<sup>4+</sup> (0.87 нм) и потому должно благоприятствовать образованию твердого раствора. Однако установлено, что катионы Sc<sup>3+</sup> оказывают слабое влияние на фазовый состав.

Были изучены состояние и характер распределения катионов в оксидной фазе ZrO<sub>2</sub> [32, 37, 38]. По данным РФЭС [38], в рентгеноаморфном неокристаллизованном образце 5Mn<sup>3+</sup>/Zr350, полученном прокаливанием при относительно низкой температуре (350 °С), марганец находится на поверхности преимущественно в состоянии Mn<sup>3+</sup> с соотношением Mn/Zr, практически соответствующим объемному. Образование кристаллической фазы Т-ZrO<sub>2</sub> при более высокой температуре (600 °С) сопровождается частичной миграцией катионов Mn<sup>3+</sup> в поверхностный слой, где их концентрация увеличивается в два раза по сравнению с объемной (от 0.045 до 0.091).

Аналогичное концентрирование катионных промоторов в поверхностных слоях наблюдали методом вторичной ионной масс-спектро-

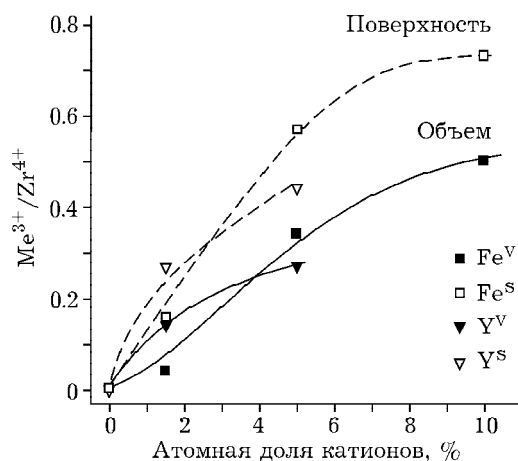


Рис. 5. Изменение величины атомного отношения Me<sup>3+</sup>/Zr<sup>4+</sup> в объеме (сплошные линии) и в поверхностном слое (штриховые) ZrO<sub>2</sub> в зависимости от атомной доли катионов Fe<sup>3+</sup> и Y<sup>3+</sup>.

метрии (ВИМС) для систем с катионами Y<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> [32, 37] (рис. 5). Насыщение поверхности катионами Fe<sup>3+</sup> достигается при их атомной доле в образце 10 %. Во всех указанных случаях образования собственных фаз оксидов промоторов методом РФА не обнаружено. Принимая во внимание полученные данные, можно предположить, что стабилизация Т-формы ZrO<sub>2</sub> может быть связана с локализацией на поверхности промотирующих катионов, которые могут снижать величину поверхностной энергии и/или создавать барьеры, затрудняющие поверхностную диффузию атомов и рост кристаллитов.

#### ФОРМИРОВАНИЕ АНИОНМОДИФИЦИРОВАННОГО ZrO<sub>2</sub> С ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

##### Система SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

Введение сульфатных групп в ксерогель способствует кристаллизации Т-формы ZrO<sub>2</sub> при прокаливании. Видно, что ее количество при 600 °С находится в экстремальной зависимости от концентрации аниона (рис. 6) [12, 29, 30]. Максимальное количество Т-формы получено при массовой доле SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-групп 4–6 %, что близко к насыщению монослоя на поверхности ZrO<sub>2</sub> (6 мас. % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). М-форма в этих образцах присутствует лишь в виде незначительной примеси. Необходимо отметить, что изменение в направлении кристаллизации происходит скачкообразно: формирование

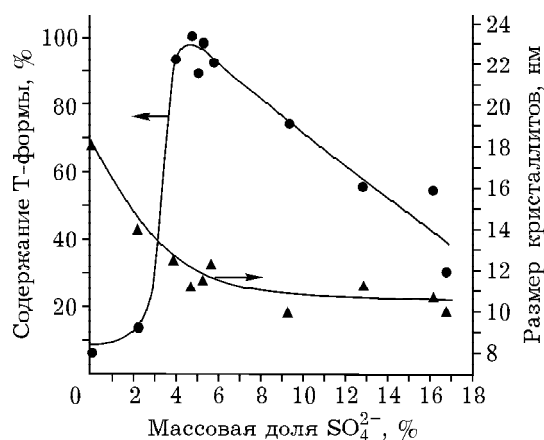


Рис. 6. Влияние сульфатных групп на содержание и размер кристаллитов Т-формы  $ZrO_2$  после прокаливания сульфатированного ксерогеля при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

преимущественно Т-формы начинается при массовой доле  $SO_4^{2-}$ -групп 2.5–3.0 %. По мере увеличения концентрации групп  $SO_4^{2-}$  (>6 %) количество Т-формы постепенно уменьшается, и часть оксидной фазы сохраняет рентгеноаморфное состояние. При высокой массовой доле сульфатных групп (>17–19 %) кристаллические фазы в этих условиях прокаливания вовсе не образуются. Средний размер кристаллитов Т-формы непрерывно уменьшается от 15–18 до 10–11 нм при увеличении массовой доли  $SO_4^{2-}$ -групп до 16.2 %.

По данным низкотемпературной адсорбции азота подробно изучена эволюция текстуры  $ZrO_2$  при вариации количества вводимых  $SO_4^{2-}$ -групп. Кривые распределения объема пор по размерам для различных сульфатированных образцов  $SO_4^{2-}/Zr600$  после прокаливания при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч показаны на рис. 7. Видно, что по мере увеличения концентрации анионов происходит непрерывная перестройка мезопористой структуры. Образцы с массовой долей  $SO_4^{2-}$  менее 11 % имеют бимодальное распределение пор, положение максимума для крупных пор варьирует в пределах от 4 до 8 нм в зависимости от концентрации аниона, а размер малых пор составляет 3.0–4.0 нм. При массовой доле  $SO_4^{2-}$  более 11 % формируется сравнительно широкое полимодальное распределение объема пор по размерам. Максимальная удельная поверхность (100–110  $\text{m}^2/\text{г}$ ), минимальные средние размеры частиц (9.0–10.0 нм) и пор (5.5–6.5 нм) получены при достижении мо-

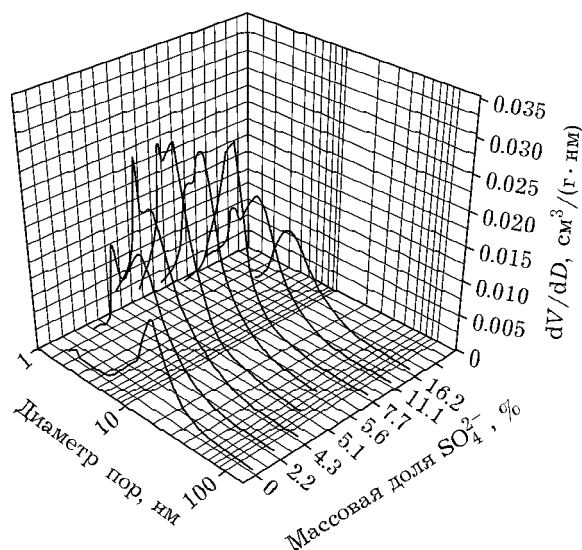


Рис. 7. Распределение объема пор по размерам в образцах  $ZrO_2$  с различной массовой долей  $SO_4^{2-}$ .

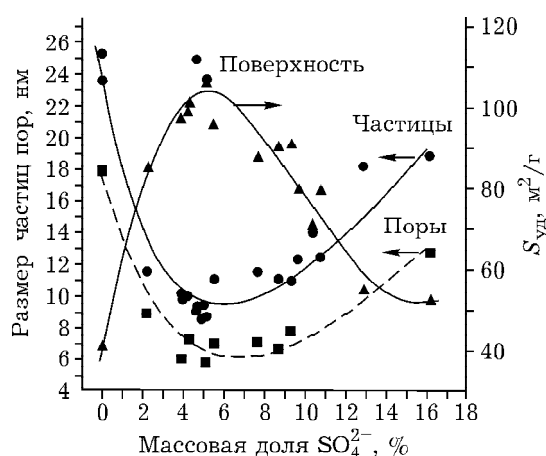


Рис. 8. Удельная поверхность, средний размер частиц и пор  $ZrO_2$  в зависимости от массовой доли  $SO_4^{2-}$ .

нослойного покрытия поверхности (рис. 8). При этом объемы мезопор для различных образцов близки (в пределах 0.19–0.23  $\text{cm}^3/\text{г}$ ), а объем микропор не превышает 0.01  $\text{cm}^3/\text{г}$ . После прокаливания при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  величина удельной поверхности возрастает до 150  $\text{m}^2/\text{г}$ , а после прокаливания при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  уменьшается до 70–80  $\text{m}^2/\text{г}$ .

#### Система $SO_4^{2-}/Me^{3+}/ZrO_2$

Фазовый состав катионпромотированной сульфатированной системы 4–7  $SO_4^{2-}/Me^{3+}/Zr$ , независимо от концентрации катионов, пред-

ставлен одной наноразмерной Т-формой  $ZrO_2$ . В то же время для соответствующих несulfатированных систем с атомной долей промотора 10 % и более может наблюдаться также кубическая форма. Таким образом, анионный промотор оказывает определяющее влияние на формирование типа кристаллической структуры. Увеличение атомной доли катионов в образце затрудняет его кристаллизацию. Так, образец с 15 %  $Al^{3+}$  после прокаливания при 600 °С рентгеноаморфен.

Увеличение концентрации катионов в sulfатированной системе приводит к развитию удельной поверхности. При атомной доле  $Al^{3+}$  15 % она достигает 137  $m^2/g$  (рис. 9), одновременно уменьшается средний диаметр пор (от 7.0 до 4.0 нм), наблюдается сужение распределения объема пор по размерам. При

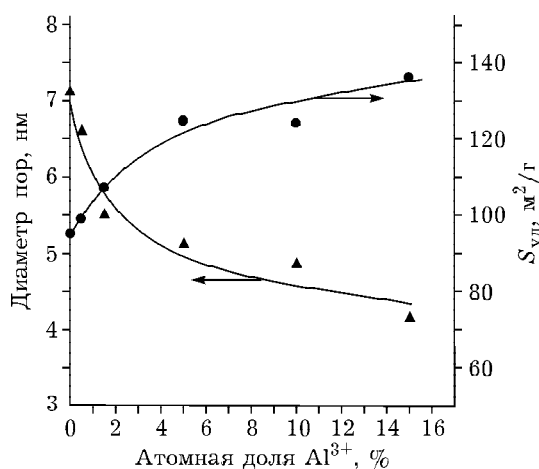


Рис. 9. Изменение удельной поверхности, среднего размера пор sulfатированного  $ZrO_2$  в зависимости от атомной доли  $Al^{3+}$ .

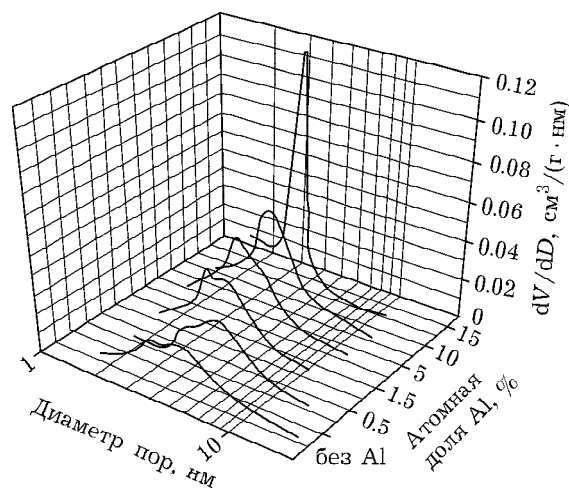


Рис. 10. Распределение объема пор по размерам для sulfатированного  $ZrO_2$  с различной атомной долей  $Al^{3+}$ .

15 ат. %  $Al^{3+}$  в оксидной матрице происходит резкий переход к хорошо организованной пористой структуре с узким мономодальным распределением объема пор по размерам с максимумом при 3.5 нм (рис. 10).

### Система $WO_4^{2-}/ZrO_2$

Процесс кристаллизации диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, происходит при более высокой температуре. Таким образом, анионы  $WO_4^{2-}$  проявляют более сильное тормозящее действие на процесс кристаллизации по сравнению с анионами  $SO_4^{2-}$ . Количество Т-формы после прокаливания при 700 °С резко возрастает в образце с атомной долей вольфрама 12.9 % (рис. 11). В пересчете на поверхностную концентрацию это соответствует 8 ат. W/ $nm^2$ , что близко к теоретически рассчитанной величине монослоя (6.3 атомов W/ $nm^2$ ). На рентгенограммах образцов с содержанием вольфрамат-анионов, превышающим монослойное покрытие, обнаруживаются слабые рефлексы собственных фаз оксида вольфрама (при 700 °С моноклинной модификации, при 870 °С – тетрагональной). Образующаяся наноразмерная Т-форма термически устойчива до температуры 870 °С.

В зависимости от атомной доли вольфрамат-анионов удельная поверхность образцов  $WO_4^{2-}/ZrO_2$  после прокаливания при 700 °С

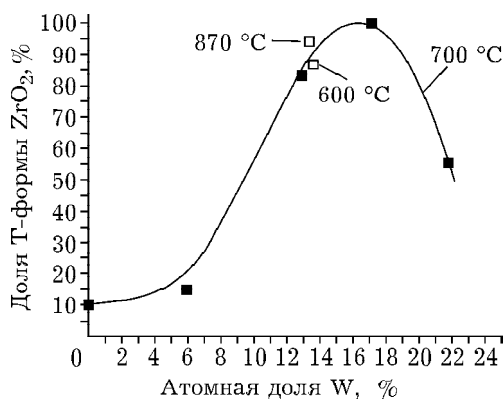


Рис. 11. Изменение содержания Т-формы  $ZrO_2$  в зависимости от атомной доли вольфрама в образцах, прокаленных при различных температурах.



варьирует от 69 до 51 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц, рассчитанный из величины удельной поверхности, находится в интервале 14–20 нм, т. е. мало отличается от размера кристаллитов Т-формы (13–16 нм).

#### Кислотные свойства сульфатированного ZrO<sub>2</sub>

Кислотные свойства охарактеризованы по данным ИК-спектров, в том числе спектров адсорбированного оксида углерода. С учетом известных данных [15, 39] по отнесению полос поглощения установлены два основных структурных типа сульфатных групп в зависимости от их концентрации. При низкой концентрации, соответствующей покрытию 1/3 монослоя, на поверхности глубоко дегидратированного ZrO<sub>2</sub> присутствуют изолированные тридентатные сульфатные группы с частотой валентных колебаний связи S=O при 1382 см<sup>-1</sup>. При увеличении концентрации они преобразуются в биядерные пиросульфатные бидентатные группы S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> с более высокой частотой колебаний (1400 см<sup>-1</sup> и выше) [30].

По ИК-спектрам ОН-групп и адсорбированных молекул СО охарактеризована протонная и апротонная кислотности в зависимости от концентрации групп SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и катионов промоторов [30, 40]. В образцах, не содержащих катионов, при низкой массовой доле SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> присутствуют лишь слабые льюисовские и бренстедовские кислотные центры (ЛКЦ и БКЦ соответственно). При увеличении концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуются сильные БКЦ, причем их

сила и поверхностная концентрация существенно не изменяются до величины массовой доли SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, равной 16.2 % (табл. 1). Одновременно увеличивается количество сильных и средней силы ЛКЦ (νCO 2198–2005 см<sup>-1</sup>) и их поверхностная концентрация (до 5.3 мкмоль/м<sup>2</sup>).

Катионы Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> оказывают существенное влияние на характеристики как льюисовской, так и бренстедовской кислотности. Так, при введении 1.5 ат. % Al<sup>3+</sup> в ИК-спектрах адсорбированного СО наблюдаются полосы νCO при 2211–2213 см<sup>-1</sup>, что указывает на появление очень сильных ЛКЦ. В зависимости от количества введенных катионов концентрации ЛКЦ (средних и сильных) и БКЦ (при приблизительно одинаковой их силе) проходят через максимумы при атомной доле Al<sup>3+</sup> 5.0–10.0 и 1.5–5.0 % соответственно (рис. 12). В целом, катионпромотированные образцы сульфатированного ZrO<sub>2</sub> характеризуются наличием сильных ЛКЦ и БКЦ, при этом концентрация ЛКЦ для большинства образцов в 2–3 раза выше по сравнению с концентрацией БКЦ.

#### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИОНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ZrO<sub>2</sub> В РЕАКЦИЯХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ

Приготовленные катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного сульфатными и вольфраматными группами, испытывали на установке с проточным реак-

ТАБЛИЦА 1

Концентрация и сила льюисовских и бренстедовских кислотных центров (ЛКЦ и БКЦ соответственно) в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

Массовая доля SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , %	ЛКЦ (2198–2005 см <sup>-1</sup> ), мкмоль/м <sup>2</sup>	БКЦ	
		Концентрация, мкмоль/м <sup>2</sup>	Сила центров, кДж/моль
2.4	0	2.0	1330 (слабые)
5.4	1.0	0.9	1240 (средние)
6.4	1.6	0.9	1200 (сильные) 1250 (средние)
7.3	2.5	0.9	1205 (сильные) 1240 (средние)
16.2	5.3	0.8	1205 (сильные) 1250 (средние)

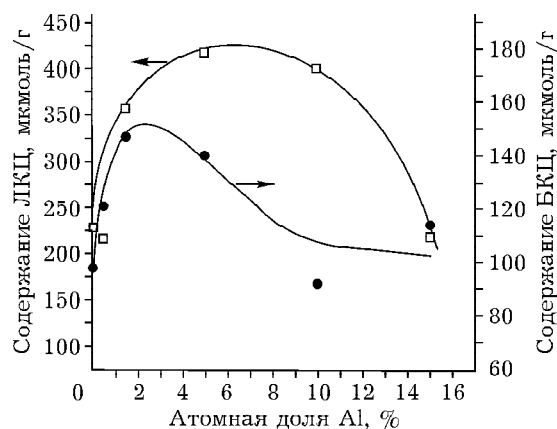


Рис. 12. Изменение кислотности сульфатированного  $ZrO_2$  в зависимости от атомной доли  $Al^{3+}$ .

тором в процессах изомеризации индивидуальных  $n$ -алканов от  $C_4$  до  $C_7$  и пентан-гексановой нефтяной фракции.

#### Сульфатированный $ZrO_2$

При изомеризации  $n$ -бутана зависимость активности катализаторов от концентрации  $SO_4^{2-}$ -групп носит сложный характер. При низкой массовой доле сульфатные группы каталитически малоактивны; резкое увеличение их активности происходит при достижении концентрации, приближающейся к монослойному покрытию (более 70–80 %) [30]. Промотирование сульфатированного диоксида катионами  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  приводит к увеличению каталитической активности; изомеризация  $n$ -бутана эффективно протекает в низкотемпературной области (145–175 °С) [12]. Наиболее высокую активность проявляют промотированные алюминием образцы с атомной долей  $Al^{3+}$  1.5–5.0 %. При введении большего количества алюминия активность образцов снижается.

Сопоставление данных по каталитической активности с характеристиками кислотности показало [30, 40], что наиболее активные катализаторы содержат повышенную концентрацию как ЛКЦ, так и БКЦ, причем количество ЛКЦ в 2–4 раза больше, чем количество БКЦ. Отсутствует связь между скоростью реакции и содержанием ЛКЦ и их силой. Вместе с тем, наблюдается линейная корреляция скорости реакции и общей концентрации средних и сильных БКЦ (рис. 13). С учетом того, что все наиболее активные образ-

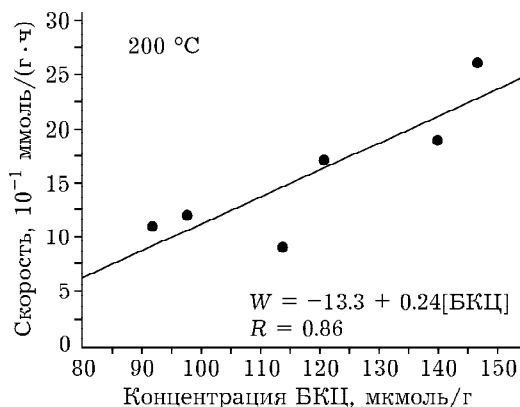


Рис. 13. Зависимость начальной скорости изомеризации  $n$ -бутана на катализаторах  $SO_4^{2-}/Al^{3+}/ZrO_2$  от концентрации БКЦ.

цы содержат, помимо БКЦ, большое количество сильных ЛКЦ, нами сделано предположение о том, что каталитическое действие может быть связано с присутствием обоих типов центров при ведущей роли БКЦ.

Следует отметить, что сульфатированный  $ZrO_2$  быстро теряет активность из-за отложения коксообразных продуктов, блокирующих кислотные центры. Для предотвращения их образования в катализаторы вводили платину. На платинированных катализаторах изомеризация  $n$ -бутана при атмосферном давлении водорода протекает в квазистационарном режиме. На оптимизированном по составу и условиям приготовления катализаторе, промотированном катионами  $Al^{3+}$  с платиной в количестве 0.4 %, изомеризация  $n$ -бутана протекает в низкотемпературной области при 145–175 °С практически с равновесными выходами изобутана при выходе алканов  $C_1$ – $C_3$  не более 6.9 мас. % [12, 41, 42].

В табл. 2 приведены показатели изомеризации  $n$ -пентана на платинированном катализаторе, содержащем 2.5 ат. %  $Al$  и 7.3 %  $SO_4^{2-}$ . При температуре 150 °С и объемной скорости подачи  $n$ -пентана  $2.1 \text{ ч}^{-1}$  степень конверсии составляет 77.3 % при выходе изопентана 75.2 % с селективностью по изопентану 97.3 %, по сумме  $изо-C_4$ – $C_5$  – почти 99 % [12].

Изомеризация пентан-гексановой фракции на платинированном промотированном катионами алюминия сульфатированном  $ZrO_2$  эффективно протекает в низкотемпературной области с выходом изомеризата 96–99 %. При 175 °С и скорости подачи сырья  $0.8$ – $1.5 \text{ ч}^{-1}$

ТАБЛИЦА 2

Показатели изомеризации *n*-пентана на платинированном  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}/\text{ZrO}_2$  (давление 1 МПа, 150 °С, водород : *n*-пентан = 90 : 10)

<i>V</i> , ч <sup>-1</sup>	Степень конверсии <i>n</i> -пентана, %	Выход изопентана, %	Селективность, мас. %	
			изо-С <sub>5</sub>	изо-С <sub>4</sub> -С <sub>5</sub>
1.3	77.9	73.2	94.0	97.2
2.1	77.3	75.2	97.3	98.7

содержание изопарафинов в изомеризате составило 73–76 %, октановое число возросло на 11.7–12.2 пунктов (до 83.9–84.4) за счет увеличения содержания изопентана (от 37.4 до 65–70.4 % в пентановой фракции) и диметилбутанов (от 0.04 до 37.5–44.6 % в гексановой фракции) (табл. 3). Важно отметить, что при оптимальной температуре 175 °С и ниже газообразование не превышало 3.5 мас. %.

Для изомеризации алканов С<sub>7+</sub> сульфатированный катализатор, как и другие известные промышленные катализаторы, малоэффективен ввиду низкой селективности и малой устойчивости к дезактивации коксовыми отложениями. На полученном сульфатированном диоксиде циркония, промотированном катионами алюминия, *n*-гептан подвергался преимущественно крекингу с образованием

изобутана, изопентана и пропана, селективность по изогептанам не превышала 30 %.

Каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного анионами  $\text{WO}_4^{2-}$ , существенно отличаются от сульфатированного. При 200 °С степень превращения *n*-гексана на катализаторах с атомной долей вольфрама от 12.9 до 21.9 % достигала 80 % с селективностью по изогексанам 99 %. Степень превращения *n*-гептана в тех же условиях повышалась до 88–95 %, при этом селективность по изогептанам составляла около 46 мас. %. Снижение температуры реакции до 170 °С приводило к увеличению селективности и выхода изогептанов. При оптимальной концентрации анионов  $\text{WO}_4^{2-}$  в катализаторе (17.6 ат. %) выход изогептанов составил 63.9 % при селективности 82.3 % (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3

Показатели изомеризации пентан-гексановой фракции Ачинского НПЗ на сульфатированном  $\text{ZrO}_2$ , промотированном катионами  $\text{Al}^{3+}$

Условия <i>T</i> , °С	<i>V</i> , ч <sup>-1</sup>	Массовая доля, %		Октановое число*
		изопентана во фракции С <sub>5</sub>	диметилбутанов во фракции С <sub>6</sub>	
Исходная		37.4	0.04	72.2
150	1.5	61.3	13.8	80.9
175	0.8	65.0	44.6	83.9
	1.5	70.4	37.5	84.4
200	1.5	76.7	31.4	84.5

\* Исследовательский метод.

ТАБЛИЦА 4

Показатели каталитической активности катализаторов  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  через 30 мин реакции изомеризации *n*-гептана (170 °С, 1 ч<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2$  : *n*-С<sub>7</sub> = 3 : 1 (мол.)

Молярная доля аниона, %	Степень конверсии <i>n</i> -гептана, мас. %	Выход изомеров гептана, мас. %	Селективность по изогептанам, мас. %
8.0	4.6	3.7	82.0
12.9	60.0	50.1	82.1
17.6	77.6	63.9	82.3
21.9	44.3	38.9	87.7

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные закономерности формирования каталитических систем на основе диоксида циркония и полученные результаты для сульфатированных катализаторов представляют основу для разработки технологии производства промышленного катализатора и замены применяемого на ОАО “Ачинский НПЗ” хлористого катализатора изомеризации пентан-гексановой фракции. Процесс с использованием сульфат-циркониевого катализатора экологически безопасен, поскольку исключает образование вредных твердых, газообразных и жидких химических отходов, лишен недостатков, связанных с необходимостью глубокой очистки сырья, повышенной коррозией оборудования, дозированием хлорсодержащих соединений в сырье, очисткой отходящих газов от хлороводорода и утилизацией отработанных щелочных растворов.

Каталитические системы, модифицированные вольфрамат-анионами, представляют значительный интерес для создания нового процесса изомеризации, в котором в сырье можно вовлекать гептановую фракцию, выделяя ее из состава сырья риформинга. Это позволяет, с одной стороны, резко уменьшить образование бензола в процессе риформинга, так как именно гептановая фракция выступает основным бензолообразующим компонентом. С другой стороны, переработка алканов гептановой фракции (с очень низкими октановыми числами) в процессе изомеризации позволит получать высокооктановый компонент смешения. При компаундировании с продуктом риформинга можно производить высокосортные высокооктановые автобензины с низким содержанием бензола.

Кроме того, создание катализаторов для изомеризации длинноцепочечных алканов дизельных фракций представляет также большой интерес для получения компонентов дизельных топлив с низкими температурами помутнения и замерзания и сравнительно высокими цетановыми числами.

Авторы благодарны Е. А. Паукштису (Институт катализа СО РАН) за совместное проведение анализа спектров адсорбированного оксида углерода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Конторович А. Э. // Вестн. РАН. 2002. Т. 72, № 3. С. 206–221.
- 2 Конторович А. Э., Каширцев В. А., Коржубаев А. Г., Курчиков А. Р., Лихолобов В. А., Сафронов А. Ф. // Матер. VI междунар. конф. “Химия нефти и газа”. Томск, 2006. С. 5–7.
- 3 Конторович А. Э. // Мин. ресурсы России. Экономика и управление. 2009. № 1. С. 12–16.
- 4 Конторович А. Э., Коржубаев А. Г., Филимонова И. В., Эдер Л. В. // Нефть России. 2008. № 6. С. 22–27.
- 5 Минеральные ресурсы Красноярского края. В 2-х кн. Кн. 1. / под ред. С. С. Сердюк. Красноярск: КНИИГиМС, 2002. 620 с.
- 6 Шибисов Б. В., Еханин А. Г. // Природн. ресурсы Краснояр. края. 2009. № 4. С. 30–41.
- 7 Филиппов Ю. А. // Там же. 2010. № 5. С. 26–28.
- 8 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технология. 2008. № 2. С. 168–180.
- 9 Боруцкий П. Н., Подклетова Н. М. // Катализ в промышленности. 2002. № 2. С. 86–88.
- 10 Каминский Э. Ф., Хавкин В. А., Жарков Б. Б., Шакун А. Н. // Технология нефти и газа. 2005. № 1. С. 3–9.
- 11 Дюпра К., Минккинен А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. № 10. С. 3–11.
- 12 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П. // Технология нефти и газа. 2005. Т. 38, № 3. С. 20–31.
- 13 Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983. 304 с.
- 14 Anderson G. C., Rosin R. R., Stine M. A. New solutions for light paraffin isomerization [Электронный ресурс] // UOP LLC. Des Plaines. Illinois USA. 2004. P. 1–12. Режим доступа: <http://www.uop.com/catalyst>
- 15 Иванов А. В., Кустов Л. М. // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. С. 21–52.
- 16 Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Вельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. // Там же. 2007. Т. LI, № 4. С. 75–84.
- 17 Yadav G. D., Nair J. J. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. Vol. 33. P. 1–48.
- 18 Arata K. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. Vol. 146. P. 3–32.
- 19 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П., Санников А. Л. // Хим. технология. 2005. № 2, С. 7–14.
- 20 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Винокурова О. Б., Гусев А. А., Ляхов Н. З. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 5. С. 820–824.
- 21 Карагедов Г. К., Шацкая С. С., Ляхов Н. З. // Химия уст. разв. 2006. Т. 14. С. 369–377.
- 22 Suresh A., Mayo M. J., Porter W. D. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. P. 360–362.
- 23 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Zhyzhaev A. M., Kovalchuk V. I., Sannikov A. L., Boldyrev V. V. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. Vol. 298. P. 254–260.
- 24 Grau J. M., Yori J. C., Parera J. M. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 213. P. 247–257.
- 25 Larsen G., Lotero E., Raghavan S., Parra R., Querini C. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. Vol. 139. P. 201–211.
- 26 Kuba S., Lukinskas P. // J. Catal. 2003. Vol. 216. P. 353–361.
- 27 Scheithauer M., Jentoft R. E., Gates B. C., Knozinger H. // J. Catal. 2000. Vol. 191. P. 271–274.
- 28 Shuguang Zhang, Yulong Zhang, John W. Tierney, Irving Wender // Fuel Proc. Technol. 2001. Vol. 69, No. 1. P. 59–71.

- 29 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Жижаев А. М., Обухов Я. В., Ковальчук В. И., Твердохлебов В. П., Санников А. Л. // Хим. технология. 2004. № 1. С. 2–6.
- 30 Санников А. Л. Закономерности формирования катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония и их активность в изомеризации легких алканов: Дис...канд. техн. наук, Красноярск, 2007. 160 с.
- 31 Кузнецова Л. И., Колесникова С. М., Обухов Я. В., Яцинова М. А., Кузнецов П. Н., Жижаев А. М., Иванов В. П. // Тез. докл. V Рос. конф. “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и IV Рос. конф. “Проблемы дезактивации катализаторов”. Омск, 2004. С. 252–253.
- 32 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Жижаев А. М. Влияние механической и термической активации на формирование наноструктурированного оксида циркония. // Фундаментальные основы механохимической активации, механосинтеза и механохимических технологий. / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 19. С. 68–86.
- 33 Garvie R. C. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, No. 4. P. 1238–1243.
- 34 Gopalan R., Chang C.-H., Lin Y.S. // J. Mater. Sci. 1995. Vol. 30. P. 3075–3081.
- 35 Mercera P. D. L., Ommen V. J. G., Doesburgh E. B. M. // Appl. Catal. A: Gen. 1990. Vol. 57. P. 127.
- 36 Mayo M. J., Suresh A., Porter W. D. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 5, No. 2. P. 100–110.
- 37 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Ivanov V. P., Obukhov Ya. V., Kolesnikova S. M. // Mater. of conf. Proc. X APAM Topical Seminar and III Conf. “Materials of Siberia” “Nanoscience and Technology”. Novosibirsk, 2003. P. 175–176.
- 38 Кузнецов П. Н., Казбанова А. В., Кузнецова Л. И., Михлин Ю. Л. // Матер. VII Междунар. конф. “Химия нефти и газа”. Томск, 2009. С. 677–679.
- 39 Song X. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. Vol. 38. P. 329–412.
- 40 Kuznetsov P. N., Paukshtis E. A., Kuznetsova L. I. // Book of Abstr. VIII Int. Conf. “Mechanisms of catalytic reactions”. Novosibirsk, 2009. Vol. II. P. 66.
- 41 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П., Санников А. Л. // Матер. I Всерос. конф. “Химия для автомобильного транспорта”. Новосибирск, 2004. С. 250–252.
- 42 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П., Санников А. Л., Обухов Я. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, № 8. С. 91–94.