

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ОЛОВА НА СВОЙСТВА Pt/Sn–Al₂O₃–Cl КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ГЕПТАНА

© В. Ю. Трегубенко, Т. И. Гуляева, А. С. Белый

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 октября 2022 г.

После доработки 26 января 2023 г.

Принята к публикации 11 февраля 2023 г.

В работе проведено исследование влияния природы предшественника олова [SnCl₄·5H₂O, H₂Sn(OH)₆] и содержания Cl⁻ 0.86–0.97 мас% на адсорбционные и каталитические свойства Pt-центров в Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализаторах риформинга гептана. Показано, что природа предшественника Sn не оказывает существенного влияния на дисперсность частиц Pt. В составе Pt-центров в присутствии Sn и при увеличении содержания Cl⁻ преобладают электронно-дефицитные формы Pt. Кислотность поверхности Pt/Al₂O₃–Cl катализатора с введением Sn и ростом содержания Cl⁻ увеличивается за счет сильных кислотных центров. Катализатор, содержащий 0.2 мас% Sn из H₂Sn(OH)₆ и 0.86 мас% Cl⁻, характеризуется наибольшей селективностью ароматизации гептана при незначительном увеличении селективности газообразования C_{1–4}.

Ключевые слова: риформинг гептана; Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализаторы; хлорид олова(IV); гидроксид олова(IV)

DOI: 10.31857/S0044461822100061; EDN: ADCTMF

Каталитический риформинг бензина является важнейшей частью процессной схемы современных нефтеперерабатывающих заводов и основным источником высокооктановых бензинов (~40% мирового производства) и ароматических углеводородов. Биметаллические катализаторы риформинга Pt–M/Al₂O₃ (M – Ge, Re, Ir или Sn) характеризуются высокой селективностью и стабильностью работы, их применение позволяет проводить процесс риформинга при более низком давлении по сравнению технологиями, использующими монометаллические Pt/Al₂O₃ катализаторы. Основные биметаллические системы, применяющиеся в настоящее время, — Pt–Re и Pt–Sn [1].

Благодаря хорошей способности к регенерации Pt–Sn катализаторы используются в процессе риформинга с непрерывной регенерацией катализатора [2]. Введение олова в состав Pt/Al₂O₃ катализатора риформинга препятствует протеканию реакции гидрогенолиза и снижает скорость отложения кокса, повышая селективность образования ароматических

углеводородов по реакции дегидроциклизации парафинов [3].

Модифицирующее действие олова исследователи объясняют, используя понятия электронного и геометрического эффектов [3]. F. Dautzenberg и P. Biloen [4] предположили, что олово может исполнять роль «разбавителя» активной фазы, приводя к уменьшению размера металлических частиц платины (геометрический эффект, эффект ансамбля), что препятствует разрыву связи C—C: небольшие ансамбли платины не способны катализировать гидрогенолиз и коксообразование. R. Burch [5] предположил, что Sn модифицирует электронные свойства частиц платины малого размера. Согласно представлениям об электронном эффекте [3], присутствие олова влияет на зарядовое состояние платины, поскольку при тесном контакте двух металлов на поверхности носителя электронная плотность перераспределяется от олова к платине. После восстановительной обработки Pt–Sn системы образуются сплавы и интерметаллиды олова с платиной различного состава и структуры [5], которые

и обуславливают промотирующее действие добавок олова на каталитические свойства катализатора Pt/ γ -Al₂O₃.

При исследовании Pt–Sn/Al₂O₃ систем большое внимание уделяют также зарядовому состоянию олова, которое определяет кислотные свойства, дисперсность металлов на поверхности катализатора и зависит от содержания нанесенных металлов, природы носителя, метода синтеза катализатора [6–8].

Pt–Sn/Al₂O₃ катализаторы могут быть приготовлены различными методами: последовательной пропиткой Al₂O₃ растворами соединений-предшественников Pt и Sn, совместной пропиткой, пропиткой по влаге емкости или в избытке раствора. Оловосодержащие носители могут быть получены введением предшественника олова на стадии пептизации гидроксида алюминия, соосаждения солей алюминия и олова. В качестве предшественника платины чаще всего используется H₂PtCl₆; SnCl₂ или SnCl₄ — предшественники олова. Интерес к биметаллическим катализаторам привел к использованию новых соединений в качестве предшественников Pt и Sn и новому дизайну катализаторов. Также интерес вызывает получение Pt–Sn/Al₂O₃ с использованием координационных соединений, содержащих одновременно Pt и Sn, нанесенных на сформированный Al₂O₃ [3].

Бесхлоридными предшественниками олова при приготовлении Pt–Sn/Al₂O₃ могут являться Sn(OH)₂, а также H₂Sn(OH)₆. При синтезе катализаторов изомеризации C₈ ароматических соединений может быть применен SnBr₂ [9].

Содержание Pt в катализаторах риформинга, как правило, составляет 0.25–0.30 мас%, Sn — 0.23–0.32 мас%, Cl[–] — 0.8–1.3 мас% [1].

Общее содержание Cl[–] в Pt–Sn/Al₂O₃ катализаторе определяется содержанием его в исходном носителе, при использовании хлоридного предшественника олова самая большая доля Cl[–] вводится на стадии пропитки носителя раствором H₂PtCl₆ с добавлением кислоты-конкурента HCl для достижения равномерности распределения активного компонента по грануле носителя. Считается [5], что на стадии сушки потери Cl[–] в катализаторе минимальны. При последующей высокотемпературной активации необходимо следить за влажностью газов (воздуха и водорода), поскольку пары воды вытесняют Cl[–] с поверхности катализатора.

Опыт промышленного использования катализаторов риформинга бензиновых фракций показывает, что изменение содержания Cl[–] в катализаторах даже на 0.05 мас% Cl[–] оказывает заметное влияние на показатели работы катализатора [10]. Ионы Cl[–],

присутствующие на поверхности катализатора, усиливают побочные реакции процесса риформинга, протекающие на кислотных центрах.

В связи с этим актуальной задачей может рассматриваться разработка катализатора риформинга с минимально возможным содержанием 0.8–0.9 мас% Cl[–] при сохранении равномерности распределения активного компонента по грануле и эффективности работы катализатора.

Цель работы — изучение влияния предшественника олова(IV) [SnCl₄·5H₂O и H₂Sn(OH)₆] и содержания Cl[–] в составе катализатора на адсорбционные и каталитические свойства Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализаторов в риформинге гептана.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошок гидроксида алюминия марки Pural SB (Sasol) псевдобемитной формы. Содержание примесей в гидроксида алюминия, используемом в данной работе, составляет (мас%): Na₂O — 0.017, Fe₂O₃ — 0.001.

Для модифицирования гидроксида алюминия использовали хлорсодержащий [SnCl₄·5H₂O (ч., ООО «АКВАХИМ»)] и бесхлоридный [H₂Sn(OH)₆] предшественники олова.

H₂Sn(OH)₆ получали по методике.* В результате взаимодействия раствора SnCl₄ с концентрацией олова 180 мг·мл^{–1} и 25% NH₄OH (х.ч., ООО «АКВАХИМ») получали белый объемистый осадок, который промывали на фильтре с синей лентой (марка ФМ, АО «Ленреактив») дистиллированной водой (аквадистиллятор АЭ 25, ООО ПФ «Ливам») до pH 7 и отсутствия ионов Cl[–] [по качественной реакции с 10%-ным раствором Ag(NO₃)₃ (х.ч., ОАО «АУРАТ»)]. Далее осадок сушили на воздухе до порошкообразного состояния. Полученный осадок, согласно литературным источникам [11, 12], представляет собой H₂Sn(OH)₆.

Порошки псевдобемита и H₂Sn(OH)₆ смешивали между собой, пептизировали дистиллированной водой с добавлением «ледяной» C₂H₄O₂ (х.ч., АО «Ленреактив»), формовали в экструдаты диаметром 1.6 мм.

SnCl₄·5H₂O массой, необходимой для получения 0.2 мас% олова в катализаторе, растворяли в дистиллированной воде, добавляли к раствору SnCl₄ «ледяную» C₂H₄O₂. Полученный раствор приливали

* Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, доп. и перераб. М.: Химия, 1974. С. 296.

к порошку Al(OH)₃, перемешивали до однородности пасты и формовали в экструдаты диаметром 1.6 мм.

Для получения готового носителя Al₂O₃ экструдаты предварительно сушили при 120°C (ШС-80-01-СПУ, ОАО «Смоленское СКТБ СПУ»), затем прокачивали в муфельной печи (ПМ 10 М, ООО «ИНТОС») при 630°C в течение 2 ч. Содержание олова в полученных образцах указано в табл. 1.

В качестве образца сравнения синтезировали немодифицированный Al₂O₃.

Катализаторы готовили сорбцией из избытка водного раствора H₂PtCl₆ (приготовлен из H₂PtCl₆·6H₂O с массовой долей платины не менее 37.5%, ОАО «АУРАТ») на Al₂O₃ (массовое соотношение Al₂O₃:раствор составляло 1:5) с использованием 1 М HCl (ч.д.а., АО «Ленреактив») в качестве конкурента. Концентрацию раствора выбирали из расчета 0.25 мас% Pt к массе носителя. Содержание олова в составе катализатора варьировали от 0.1 до 0.3 мас%.

Просушенные при 120°C катализаторы прокачивали в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 1 ч, восстанавливали в токе осушенного H₂ (сорт 2, 99.994 об%, ООО «НИИ КМ») при 500°C в течение 1 ч. Содержание Pt и Cl⁻ (табл. 1) в полученных образцах определяли для прокаленных при 630°C носителей и для восстановленных в токе H₂ при 500°C катализаторов.

Равномерность распределения активного компонента по грануле оценивали визуально по расколу гранулы катализатора. Все образцы катализаторов имели равномерное распределение платины по грануле катализатора.

Содержание Pt и Sn в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра Varian-710ES (Agilent Technologies) при следующих условиях: мощность плазмы — 1.2 кВт, давление распылителя — 240 кПа, плазмообразую-

щий поток аргона — 13.5 л·мин⁻¹, аксиальный поток аргона — 1.5 л·мин⁻¹, аналитическая длина волны — 214.424 нм (Pt), 189.925 нм (Sn). За результат анализа принимали среднее арифметическое трех параллельных определений. Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость анализа, не превышало 0.02%.

Содержание Cl⁻ в образцах определяли методом пирогидролитического разложения.* За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость анализа, между которыми не превышало 0.01%.

Термогравиметрический анализ высушенных при 120°C образцов носителей проводили на термоанализаторе STA-449C (Netzsch) в потоке газовой смеси 20 об% O₂ в Ar со скоростью повышения температуры 10 град·мин⁻¹. Был использован кислород сорт 1, 99.7 об%, ООО «НИИ КМ».

Рентгенофазовый анализ прокаленных при 630°C образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном CuK_α-излучении в диапазоне углов дифракции 2θ 10°–70°. Шаг сканирования — 0.05°. Размер области когерентного рассеяния определяли по формуле Селякова–Шеррера.

Текстурные характеристики предварительно прокаленных при 630°C образцов носителей и восстановленных H₂ при 500°C Pt-содержащих катализаторов получали из анализа изотерм адсорбции–десорбции при температуре 77.4 К, измеренных на адсорбционном приборе Sorptomatic-1900 (Carlo Erba). Перед измерениями образцы выдерживали в вакууме при температуре 300°C в течение 6 ч. Расчеты удельной

* ОСТ 301-03-01-6–92. Катализаторы алюмоплатиновые монометаллические и полиметаллические. Метод определения массовой доли хлорид-иона.

Таблица 1
Содержание металлов и Cl⁻ в носителях и катализаторах

Образец	Pt	Sn	Cl ⁻ , мас%	
	мас%		в носителе	в катализаторе
Pt/Al	0.25	Отсутствует	0.00	0.87
Pt/Al0.1SnH	0.23	0.11	0.00	0.86
Pt/Al0.3SnH	0.23	0.30	0.01	0.86
Pt/Al0.2SnH	0.22	0.18	0.02	0.86
Pt/Al0.2SnCl	0.25	0.17	0.10	0.97

Примечание. Pt/Al — катализатор на основе немодифицированного Al₂O₃; Pt/Al_xSnH и Pt/Al_xSnCl — катализаторы на основе Al₂O₃, полученного с использованием H₂Sn(OH)₆ и SnCl₄·5H₂O соответственно, где x — содержание Sn, мас%.

поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера выполняли в интервале равновесных относительных значений паров азота $P/P_0 = 0.05–0.33$. Значения адсорбционного объема пор определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$.

Для получения кривых распределения пор по размерам применяли стандартный метод Барретта–Джойнера–Халенды для адсорбционной ветви [13].

Исследование процесса десорбции аммиака на прокаленных при 630°C образцах проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности в области температур $100–550^\circ\text{C}$. Перед температурно-программируемой десорбцией аммиака образцы дополнительно нагревали в токе He до 550°C , выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе He до 100°C . Адсорбцию аммиака проводили при той же температуре в течение 60 мин, используя калиброванную смесь 10 об% NH_3 в He. Слабосвязанный аммиак убирали продувкой He при температуре 100°C в течение 60 мин.

Для определения дисперсности поверхностных атомов в частицах восстановленной платины использовали метод газового титрования. Количественный состав платиновых центров определяли по методике, представленной в [14]. Метод основан на различной способности электронно-дефицитной платины (Pt^σ) в степени окисления, близкой к +2, и металлической платины (Pt^0) взаимодействовать с водой. Число атомов в состоянии Pt^σ и Pt^0 определяли из данных измерения адсорбции кислорода в двух экспериментах. В первом определялось общее количество поверхностных атомов Pt. Во втором эксперименте после преадсорбции воды, которая блокирует Pt^σ , проводили хемосорбцию кислорода на поверхности только атомов Pt^0 .

Каталитические системы испытывали в риформинге гептана (х.ч., ЗАО «Экос-1») в изотермическом реакторе идеального вытеснения при температуре 500°C и давлении 0.44 МПа, объемной скорости подачи сырья 3 ч^{-1} и соотношении водород:углеводород 2.85:1 (моль). Выбор условий каталитических испытаний основан на данных статьи [15] по риформингу бензиновых фракций на Pt–Sn/ Al_2O_3 катализаторах. Углеводородный состав получаемого продукта анализировали в газоадсорбционном хроматографе Цвет 800 (ЗАО СКТ «ХРОМАТЕК»), оснащенный капиллярной колонкой HP-PONA (диметилполисилоксан) (Restek) и пламенно-ионизационным детектором (Agilent Technologies Inc.).

Конверсия C_7 была рассчитана как

$$C_{7\text{конв}} = \frac{C_7^0 - C_7^i}{C_7^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_7^0 — количество молекул C_7 на входе в реактор, C_7^i — количество молекул C_7 на выходе из реактора.

Селективность по каждому продукту определяли по формуле

$$S_i = \frac{\text{Выход } i}{C_{7\text{конв}}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

При проведении всех экспериментов в работе использовались газы: аргон газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.), водород газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.), гелий (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.).

Обсуждение результатов

Исследование образцов высушенных при 120°C носителей методом термогравиметрического анализа не выявило различий в закономерностях разложения полученных гидроксидов алюминия, вероятно, вследствие низкого содержания олова. На дифференциальных кривых потери массы наблюдаются две области потери массы при $50–150$ и $150–580^\circ\text{C}$. Первая относится к удалению физически адсорбированной воды, вторая — к процессам разложения псевдобемита при фазовом превращении гидроксида в оксид и органических солей алюминия.

Результаты рентгенофазового анализа (табл. 2) свидетельствуют о высокой фазовой чистоте (100% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с параметрами ячейки $a = 0.7913 \pm 0.0001$ нм и об оптимальных размерах первичных кристаллитов носителей (4.5 нм). Параметры кристаллической структуры модифицированных оловом образцов оксида алюминия близки к значениям параметров немодифицированного носителя.

Введение 0.2 мас% Sn независимо от природы предшественника олова не приводит к изменению величин суммарного объема пор и удельной поверхности относительно образца сравнения вследствие небольшого количества модификатора. Параметры пористой структуры Pt-содержащих катализаторов близки к таковым для соответствующих носителей.

Полученные образцы носителей и катализаторов различаются по содержанию Cl^- (табл. 1). Cl^- практически отсутствует в носителях: немодифицированном Al_2O_3 и приготовленном с использованием $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. Введение 0.2 мас% олова из $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дополнительно вносит в состав катализатора 0.1 мас% Cl^- . В катализаторах Pt/Al и Pt/Al $_x$ SnH (где $x = 0.1–0.3$) содержание Cl^- близкое.

Таблица 2
Характеристики пористой и кристаллической структуры оксидов алюминия

Образец	Фаза носителя	Параметр ячейки, нм	Размер области когерентного рассеяния, нм	Объем пор, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор,* нм	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹
Al	γ-Al ₂ O ₃	0.7913	4.6	0.52	7.4	197
Al0.2SnH	γ-Al ₂ O ₃	0.7912	4.5	0.53	7.4	194
Al0.2SnCl	γ-Al ₂ O ₃	0.7913	4.5	0.56	7.4	193

Примечание. Al — немодифицированный Al₂O₃; Al0.2SnH и Al0.2SnCl — Al₂O₃, содержащий 0.2 мас% олова из H₂Sn(OH)₆ и SnCl₄·5H₂O соответственно.

* Максимум на кривых распределения пор по размерам.

Образцы катализаторов, полученные в результате восстановления платиновых комплексов, характеризуются высокой дисперсностью платины 78–94%. Дисперсность оловосодержащих катализаторов выше, чем монометаллического алюмоплатинового катализатора, что согласуется с литературными данными [2]. Системы Pt/Sn–Al₂O₃ характеризуются близкими значениями дисперсности платины.

Наблюдается увеличение количества электронно-дефицитных Pt^σ-центров* в образцах катализаторов, содержащих Sn, с 4.89 до 7.21–8.01 мкмоль·г⁻¹ по сравнению с образцом Pt/Al (табл. 3). Pt^σ-Центры формируются в результате сильного взаимодействия предшественника активного компонента с носителем. Электронно-дефицитная платина проявляет повышенную активность в целевых реакциях риформинга. Так, электронный заряд на атомах платины понижается в присутствии ионов олова (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), что

* Pt^σ-Центры — малолигандные кластеры платины состава PtCl_xO_yL_z, представляющие собой систему нескольких атомов металла со степенью окисления платины от +1 до +2, которая реализуется за счет присутствия в координационной сфере платины электроотрицательных атомов хлора, кислорода [16].

приводит к изменению ее адсорбционных и каталитических свойств [16]. Координационно-ненасыщенные атомы олова, находящиеся на поверхности носителя, являются центрами стабилизации атомов платины. Об увеличении силы взаимодействия активного компонента с носителем свидетельствует термостабильность активной фазы (сохранение предельной дисперсности вплоть до температуры восстановления 500°C) [17].

Cl⁻ в различных количествах в составе катализатора риформинга влияет одновременно на кислотность поверхности катализатора и состав металлических центров. Авторы статьи [18] указывают на корреляцию между содержанием Cl⁻ и количеством электронно-дефицитной платины в катализаторе.

С увеличением содержания Cl⁻ в катализаторе риформинга 1.0% Pt/Al₂O₃ с 1.18 до 2.17 мас% растет доля Pt²⁺-, Pt⁴⁺-центров, дисперсность платины в восстановленном катализаторе, что приводит к увеличению конверсии гептана и селективности ароматизации [18].

Вышеописанные закономерности позволяют предположить изменение кислотности поверхности Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализатора риформинга при введении олова наряду с влиянием Cl⁻ в различных количествах в исследуемых Pt/Sn–Al₂O₃–Cl образцах.

Таблица 3
Характеристика платиновых частиц катализаторов 0.25 мас% Pt/0.2 мас% Sn–Al₂O₃

Образец	Дисперсность Pt, %	Количество поверхностной Pt, мкмоль·г ⁻¹ катализатора	
		Pt ^σ *	Pt ⁰
Pt/Al	78	4.89	5.09
Pt/Al0.2SnH	94	7.21	3.40
Pt/Al0.2SnCl	92	8.01	3.77

Примечание. Pt/Al — катализатор на основе немодифицированного Al₂O₃; Pt/Al0.2SnH и Pt/Al0.2SnCl — катализаторы на основе Al₂O₃, содержащие 0.2 мас% олова из H₂Sn(OH)₆ и SnCl₄·5H₂O соответственно.

* Pt^σ — электронно-дефицитная платина.

Таблица 4

Результаты температурно-программируемой десорбции NH_3 с поверхности Pt/Sn- Al_2O_3 -Cl катализаторов

Образец	NH_3 ,* мкмоль·г ⁻¹	Плотность кислотных центров, мкмоль·м ⁻²	NH_3 ,** мкмоль·г ⁻¹		
			100–250°C	250–350°C	350–550°C
Pt/Al	565	2.87	231	144	190
Pt/Al0.2SnH	596	3.07	237	150	209
Pt/Al0.2SnCl	641	3.32	245	157	239

Примечание. Pt/Al — катализатор на основе немодифицированного Al_2O_3 ; Pt/Al0.2SnH и Pt/Al0.2SnCl — катализаторы на основе Al_2O_3 , содержащие 0.2 мас% олова из $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

* Общее количество десорбированного NH_3 в интервале 100–550°C.

** Количество десорбированного NH_3 в соответствующем температурном интервале.

Наблюдается рост общей кислотности с 2.87 до 3.07–3.32 мкмоль·м⁻² оловосодержащих образцов в сравнении с Pt/Al катализатором (табл. 4), что согласуется с литературными данными [2]. По приросту общего количества десорбированного NH_3 можно сделать вывод о том, что на кислотность поверхности большее влияние оказывает Cl⁻ в различных количествах, а не присутствие олова в составе катализатора.

Вид кривых температурно-программируемой десорбции NH_3 , представленных на рисунке, позволяет выделить три области десорбции NH_3 с поверхности катализаторов, аналогично [19], которые соответствуют трем типам кислотных центров на поверхности катализатора: слабые 100–250°C, средние 250–350°C, сильные кислотные центры 350–550°C. С увеличением содержания Cl⁻ в катализаторе наблюдается рост общего количества кислотных центров в основном за счет сильных кислотных центров, поскольку наибо-

лее заметный прирост количества десорбированного NH_3 наблюдается в высокотемпературной области (350–550°C).

Риформинг гептана в присутствии Pt/Sn- Al_2O_3 катализаторов характеризуется небольшим ростом конверсии сырья по сравнению с монометаллическим катализатором.

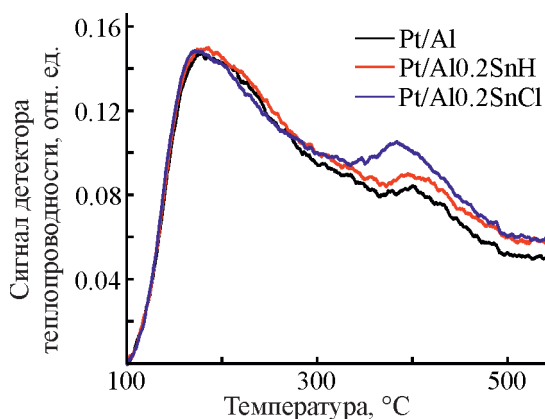
С введением Sn до 0.2 мас% независимо от предшественника наблюдается рост селективности ароматизации вследствие увеличения дисперсности платины и количества электронно-дефицитных атомов платины. При содержании олова 0.3 мас%, введенного из $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, наблюдается небольшое снижение селективности ароматизации гептана.

Необходимо отметить, что селективность реакций гидрогенолиза (табл. 5, C_{1–2}) при введении 0.1–0.3 мас% олова независимо от предшественника имеет близкие значения 4.2–5.0 мас%. Подобное наблюдали авторы статьи [20] при добавлении Sn либо Ge к алюмоплатиновому катализатору и объяснили это недостаточной приработкой свежего катализатора.

Также добавки олова 0.1–0.3 мас% приводят к росту селективности образования газов C_{3–4} и снижению выхода C₅₊ по сравнению с монометаллическим катализатором. Высокая активность в реакциях гидрокрекинга с увеличением содержания олова до 0.3 мас% связана со взаимодействием олова не только с платиновыми центрами, но и с координационно-ненасыщенными атомами алюминия на поверхности носителя, ответственными за протекание этих реакций.

Наблюдаемые эффекты от введения олова и его содержания в алюмоплатиновом катализаторе риформинга согласуются с литературными данными [2, 21].

Увеличение содержания Cl⁻ в Pt/Al0.2SnCl привело к росту конверсии гептана. Также в присутствии данного катализатора отмечается наибольшая селек-



Кривые температурно-программируемой десорбции NH_3 с поверхности катализаторов.

Pt/Al — катализатор на основе немодифицированного Al_2O_3 ; Pt/Al0.2SnH и Pt/Al0.2SnCl — катализаторы на основе Al_2O_3 , содержащие 0.2 мас% олова из $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Таблица 5

Риформинг гептана в присутствии моно- и биметаллических катализаторов при 500°C

Образец	Конверсия, %	Селективность, %				Выход C ₅₊ , мас%
		C _{1–2}	C _{3–4}	i-C ₅₊	Ar	
Pt/Al	94.7	4.2	16.8	29.8	43.4	80
Pt/Al0.1SnH	94.2	4.3	17.3	28.5	45.1	80
Pt/Al0.3SnH	95.2	4.8	21.2	27.6	41.6	75
Pt/Al0.2SnH	96.9	4.2	18.7	19.9	51.4	77
Pt/Al0.2SnCl	97.6	5.0	26.8	18.9	44.2	69

Примечание. Pt/Al — катализатор на основе немодифицированного Al₂O₃; Pt/Al_xSnH и Pt/Al_xSnCl — катализаторы на основе Al₂O₃, полученного с использованием H₂Sn(OH)₆ и SnCl₄·5H₂O соответственно, где *x* — содержание Sn, мас%.

тивность образования газов C_{3–4} и значительное снижение выхода C₅₊ среди всех исследуемых образцов. Это скорее всего обусловлено увеличением плотности кислотных центров поверхности катализатора за счет прироста количества сильных кислотных центров при введении Cl[–]. В риформинге гептана в присутствии данного катализатора наблюдается снижение селективности изомеризации при относительно невысокой селективности ароматизации гептана.

Для эффективной работы бифункционального катализатора риформинга бензиновых фракций важно оптимальное соотношение металлических и кислотных центров. В работе L. S. Carvalho и соавт. [22] методом температурно-программируемой десорбции пиридина показано, что введение 0.9–1.0 мас% Cl[–] в Al₂O₃ приводит к росту общего количества кислотных центров в 2.9 раза относительно немодифицированного образца. Возрастает количество всех типов центров, различающихся по силе. Последующее введение 0.3 мас% Pt либо 0.3 мас% Sn пропиткой Al₂O₃–Cl приводит к снижению общего количества кислотных центров на поверхности катализатора. При этом не изменяется либо меняется незначительно число сильных кислотных центров образца, что свидетельствует о преимущественной блокировке или нейтрализации кислотных центров средней силы [22].

Согласно литературным данным, хлорирование поверхности Al₂O₃, по результатам ИК-спектроскопии адсорбированного СО, приводит к усилению льюисовской кислотности и увеличению соотношения льюисовские кислотные центры/бренстедовские кислотные центры для носителя 5 мас% Cl–Al₂O₃ по сравнению с Al₂O₃ [23]. В риформинге гексана с использованием Pt/Cl–Al₂O₃ катализатора достигается более высокая активность.

В статье R. J. Verderone [24] делается вывод о том, что для катализатора риформинга бензина 0.3% Pt–0.3% Re/Al₂O₃ оптимальным является содержание

Cl[–] 0.7–0.8 мас%. При превышении этого содержания Cl[–] в катализаторе растет доля реакций гидрокрекинга, которые преобладают над дегидроциклизацией, процент ароматических углеводородов снижается. Образование метана в результате гидрогенолиза происходит на металлических центрах катализатора и не зависит от содержания Cl[–]. Образование этана, пропана и бутанов растет с увеличением содержания Cl[–], так как увеличивается кислотность поверхности катализатора. При низком содержании Cl[–] (менее 0.7 мас%) бифункциональность катализатора риформинга также разбалансирована, но уже из-за низкой кислотности.

Таким образом, катализатор Pt/Al0.2SnH, содержащий 0.2 мас% Sn из H₂Sn(OH)₆ и 0.86 мас% Cl[–], характеризуется наибольшей селективностью ароматизации гептана при незначительном увеличении селективности газообразования C_{1–4}.

Выводы

Введение 0.2 мас% олова на стадии пептизации псевдобенита независимо от природы предшественника [хлорсодержащий (SnCl₄·5H₂O) и бесхлоридный H₂Sn(OH)₆] не влияет на параметры пористой и кристаллической структуры получаемого модифицированного Al₂O₃. Использование SnCl₄·5H₂O приводит к большему содержанию Cl[–] в готовом носителе и Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализаторе на 0.1 мас% по сравнению с использованием бесхлоридного предшественника. Природа предшественника олова не оказывает влияния на дисперсность частиц платины в Pt–Sn катализаторах, которая составляет 92–94%. В составе платиновых центров при введении олова и с ростом содержания Cl[–] преобладают электронно-дефицитные формы платины.

В присутствии Pt/Sn–Al₂O₃–Cl катализатора, модифицированного 0.2 мас% Sn в виде H₂Sn(OH)₆, на-

блюдается повышение селективности ароматизации гептана на 8% по сравнению с Pt/Al₂O₃. Увеличение содержания Cl⁻ в катализаторе риформинга на 0.1 мас% приводит к росту селективности реакций гидрокрекинга на 8% и снижению селективности ароматизации на 7% относительно катализатора, модифицированного гидроксидом олова. Таким образом, введение 0.2 мас% Sn из H₂Sn(OH)₆ в состав Pt/Al₂O₃ позволяет снизить содержание Cl⁻ в готовом катализаторе до 0.8–0.9 мас% и увеличить эффективность катализаторов риформинга бензиновых фракций.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. А. В. Бабенко за анализ катализаторов, содержащих платину и олово, к.х.н. А. В. Василевич за проведение экспериментов по термогравиметрии, Г. Г. Савельевой за измерение изотерм адсорбции азота, И. В. Муромцеву за выполнение рентгенофазового анализа, Л. И. Фроловой за определение содержания Cl⁻ в образцах, Г. А. Пономаревой за проведение экспериментов по O₂-H₂-титрованию, А. А. Бочарову за помощь в проведении каталитических испытаний.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Ю. Трегубенко принимала участие в постановке работы, осуществляла синтез образцов, сбор, анализ и обработку результатов физико-химических методов исследования и каталитических испытаний; Т. И. Гуляева проводила эксперименты по исследованию кислотных свойств катализаторов, интерпретацию полученных результатов адсорбции, десорбции азота, температурно-программируемой десорбции NH₃; А. С. Белый — концепция работы.

Информация об авторах

Трегубенко Валентина Юрьевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6035-4685>
Гуляева Татьяна Ивановна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2319-4990>
Белый Александр Сергеевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3786-1579>

Список литературы

- [1] Nabgan W., Rashidzadeh M., Nabgan B. The catalytic naphtha reforming process: Hydrodesulfurization, catalysts and zeoforming // *Environ. Chem. Lett.* 2018. V. 16. P. 507–522.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0707-x>
- [2] Gonzales-Marcos M. P., Inarra B., Guil J. M., Gutierrez-Ortiz M. A. Development of an industrial characterization method for naphtha reforming bimetallic Pt–Sn/Al₂O₃ catalysts through n-heptane reforming test reactions // *Catal. Today.* 2005. V. 107–108. P. 685–692.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.052>
- [3] Audo C., Lambert J. F., Che M., Didillon B. Synthesis of platinum–tin/alumina reforming catalysts from a well-defined platinum-tin precursor complex // *Catal. Today.* 2001. V. 65. P. 157–162.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00589-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00589-7)
- [4] Dautzenberg F., Helle J. N., Biloen P., Sachtler W. M. H. Conversion of n-hexane over monofunctional supported and unsupported PtSn catalysts // *J. Catal.* 1980. V. 63. P. 119–128.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90065-2)
- [5] Burch R., Garla L. C. Modification of the activity of Pt/Al₂O₃ catalysts for reactions of n-pentane by high-temperature treatment // *J. Catal.* 1982. V. 63. P. 20–29. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90076-8)
- [6] Burch R. Platinum–tin reforming catalysts: I. The Oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin // *J. Catal.* 1981. V. 71. P. 348–359.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90238-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90238-4)
- [7] Zhou Y., Davis S. M. Role of metallic tin in PtSn reforming catalysts // *Catal. Lett.* 1992. V. 15. P. 51–55. <https://doi.org/10.1007/BF00770897>
- [8] Gomez R., Bertin V., Lopez T., Schifter I., Ferrat G. PtSnAl₂O₃ sol-gel catalysts: Catalytic properties // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 1996. V. 109. P. 55–66.
[https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00290-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00290-1)
- [9] Пат. РФ RU2406568 (опубл. 2010). Катализатор изомеризации ароматических соединений.
- [10] Ерженков А. С., Левченко Б. Г., Коронатов Н. Н., Белый А. С., Кирьянов Д. И. Опыт промышленной эксплуатации катализатора ПР-51 на установке ЛГ-35-8/300Б в режиме производства ароматических углеводородов // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2011. № 5. С. 17–20.

- [11] Pramanik N. C., Das S., Biswas P. K. The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide (ITO) powder // *Mater. Lett.* 2002. V. 56. P. 671–679. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00574-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00574-8)
- [12] Abel E. W. Catenated Compounds — Group 14 (Ge, Sn, Pb) // *Comprehensive Inorganic Chemistry*. V. 1 / J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Eds). Pergamon, New York, 1973. P. 43–104. <https://doi.org/10.1016/C2013-1-15193-3>
- [13] Barrett E. P., Joiner L. G., Halenda P. H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [14] Belyi A. S., Kiryanov D. I., Smolikov M. D., Zatolokina E. V., Udras I. E., Duplyakin V. K. O₂-adsorption and (O₂-H₂)-titration on electron deficient platinum in reforming catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. V. 53. P. 183–189. <https://doi.org/10.1007/BF02070129>
- [15] Rahimpour M., Jafari M., Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A Review // *Appl. Energy*. 2013. V. 109. P. 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.080>
- [16] Hayek K., Kramer R., Paal Z. Metal-support boundary sites in catalysis // *Appl. Catal.* 1997. V. 162. P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00243-3)
- [17] Колосов П. Е., Мороз Э. М., Старцев А. Н., Смоликов М. Д., Шитова Н. Б., Белый А. С., Сорокина Т. П., Доронин В. П. Изучение структурных характеристик катализаторов методом построения радиальных функций распределения. III. Построение разностных кривых // *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 36. № 3. С. 342–347.
- [18] Botman M. J. P., She L.-Q., Zhang J.-Y., Driessen W. L., Ponc V. On the problem of soluble platinum in supported platinum catalysts used for skeletal reactions of hydrocarbons // *J. Catal.* 1987. V. 103. P. 280–288. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90120-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90120-5)
- [19] Gianotti E., Reyes-Carmona A., Taillades-Jacquín M., Taillades G., Rozière J., Jones D. J. Study of the effect of addition of In to Pt-Sn/gamma-Al₂O₃ catalysts for high purity hydrogen production via partial dehydrogenation of kerosene Jet A-1 // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 160–161. P. 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.003>
- [20] Macleod N., Fryer J. R., Stirling D., Webb G. Deactivation of bi- and multimetallic reforming catalysts: Influence of alloy formation on catalyst activity // *Catal. Today*. 1998. V. 46. P. 37–54. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00349-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00349-6)
- [21] Elfighi F. M., Amin N. A. S. Influence of tin content on the texture properties and catalytic performance of bi-metallic Pt-Re and tri-metallic Pt-Re-Sn catalyst for n-octane reforming // *React. Kinet., Mech. Catal.* 2015. V. 114. P. 229–249. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0779-y>
- [22] Carvalho L. S., Pieck C. L., Rangel M. C., Figoli N. S., Vera C. R., Parera J. M. Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/gamma-Al₂O₃-Cl // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 269. N 1–2. P. 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.006>
- [23] Yang E., Jang E. J., Lee J. G., Yoon S., Lee J., Musselwhite N., Somorjai G. A., Kwak J. H., An K. Acidic effect of porous alumina as supports for Pt nanoparticle catalysts in n-hexane reforming // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 3. P. 3295–3303. <https://doi.org/10.1039/C8CY00776D>
- [24] Verderone R. J., Pieck C. L., Sad M. R., Parera J. M. Influence of chlorine content on the behavior of Pt-Re/Al₂O₃ catalyst for naphtha reforming // *Appl. Catal.* 1986. V. 21. P. 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81357-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81357-3)