

УДК 665.64.097.3:542.97

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ПЕНТАНОМ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ НА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

© 2019 г. Н. В. Виниченко^{1, *}, Д. В. Голинский¹, Е. В. Затолокина¹, Е. А. Паукштис²,
И. В. Муромцев¹, Т. И. Гуляева¹, А. С. Белый¹

¹ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040, Россия

²ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

*E-mail: ostanina_n@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

После доработки 31.08.2018 г.

Принята к публикации 12.10.2018 г.

Изучены физико-химические свойства алюмоплатиновых катализаторов с носителями, полученными смешением гидроксидов алюминия и циркония. Исследованы особенности хемосорбции и неокислительного превращения метана в присутствии вышеуказанных систем. Установлено влияние содержания циркония на активность и селективность превращения хемосорбированного CH_4 и $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ в ароматические углеводороды.

Ключевые слова: метан, n -пентан, алюмоплатиновые катализаторы, хемосорбция, оксид циркония, ароматические углеводороды

DOI: 10.1134/S0453881119020138

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое распространение метана (CH_4) на Земле, его доля использования в нефтехимической отрасли незначительна. Данный парадокс связан с крайне высокой стабильностью молекулы.

В настоящий момент на основе обширных фундаментальных исследований окислительной конверсии метана были созданы технологии, получившие название GTL (Gas to Liquid – газ в жидкость) и направленные на получение синтетического жидкого топлива или кислородсодержащих углеводородов [1–5].

Первые работы, посвященные изучению конверсии метана в неокислительных условиях, появились на рубеже 90-х гг. XX века. Их можно разделить на две большие группы: двухстадийная и одностадийная конверсия CH_4 . Превращение метана в две стадии заключается в его первоначальной активации взаимодействием с нанесенными катализаторами с образованием водорододефицитных CH_x -частиц и последующим гидрированием этих фрагментов водородом с получением этана, пропана и бутана. Значительное количество работ в этом направлении опубликовано двумя научными коллективами под руководством Ама-

ригlio [6, 7] и Koerts [8–10]. Одностадийная конверсия – реакция дегидроциклизации метана с получением ароматических углеводородов – осуществляется в проточном реакторе при $T \geq 973$ К и атмосферном давлении в присутствии катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов. В этом направлении неокислительного превращения CH_4 проведены обширные исследования и опубликовано множество работ [11–18].

Однако, несмотря на достигнутые успехи, из-за ряда нерешенных проблем (низкие стабильность и/или активность катализаторов) и по сей день остается потребность в создании новых способов активации и методов превращения метана в более ценные углеводороды.

Ранее нами было опубликовано исследование, посвященное превращению CH_4 в неокислительных условиях в арены на алюмоплатиновых системах при температуре ≤ 823 К [19]. Процесс осуществляли в два этапа: активировали метан хемосорбцией на поверхности $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 293–823 К в реакторе идеального смешения с получением водорододефицитных CH_x -частиц, а затем в реакционную среду подавали n -пентан. На данный момент нами изучено влияние парциального давления водорода и метана в системе,

Таблица 1. Номенклатура и состав катализаторов

№	Обозначение образца	Состав носителя		Содержание нанесенной Pt, %
		содержание оксида, мас. %		
		ZrO ₂	Al ₂ O ₃	
1	Pt/Al ₂ O ₃	0.00	100	0.57
2	Pt/0.5Zr–Al	0.51	99.49	0.47
3	Pt/1.0Zr–Al	0.95	99.05	0.49
4	Pt/5.0Zr–Al	4.80	95.20	0.47
5	Pt/7.0Zr–Al	7.00	93.00	0.43

количества нанесенного металла на особенности протекания реакции [20–22]. По своей природе алюмоплатиновые катализаторы бифункциональны, поэтому наряду с описанными выше способами смещения направления превращения метана и *n*-пентана можно выделить и такой, как модифицирование кислотных свойств носителя. В работах [23, 24] было показано, что введение циркония в оксид алюминия приводит к изменению его физико-химических характеристик и каталитических свойств. Рассмотрены два основных метода приготовления Al₂O₃–ZrO₂-систем: соосаждение солей металлов и пропитка оксида предшественником циркония.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния содержания ZrO₂ в алюмоплатиновых катализаторах, в которых носитель получен смешением гидроксидов алюминия и циркония, на физико-химические свойства образцов и их каталитическую активность в реакции совместной дегидроциклизации активированного на поверхности метана с *n*-пентаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель заданного состава получали смешением AlO(OH) и ZrO(OH)₂. Гидроксид циркония готовили путем осаждения при добавлении раствора ZrO(NO₃)₂ · 5H₂O к водному раствору аммиака и интенсивном перемешивании. Значение pH поддерживали постоянным и равным 9.5 ± 0.5. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, а затем подсушивали при 373 К в течение 5 ч. Вторым предшественником был порошок гидроксида алюминия псевдобемитной структуры марки Rural SB1 (“Sasol Germany GmbH”). Использование водного раствора щавелевой кислоты (10 мас. %) позволило придать пластичные свойства массе смешанных гидроксидов, которую формовали в

экструдаты. Далее модифицированный носитель сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 393 К в течение часа. Высушенные системы прокаливали при 873 К в токе осушенного воздуха. Платину наносили в количестве 0.5 мас. % из раствора H₂PtCl₆ в смеси с кислотами-конкурентами: 1 Н соляной (1 мас. %) и 1 Н уксусной (1.5 мас. %). Высушенный при 393 К катализатор прокаливали в токе осушенного воздуха при 773 К, а затем восстанавливали в атмосфере водорода. Состав приготовленных образцов представлен в табл. 1.

Рентгенофазовый состав систем исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) в монохроматизированном CuK_α-излучении (длина волны 0.15418 нм). Режим измерения: шаг сканирования — 0.05°, время накопления сигнала — 3 с на точку, напряжение и ток накала — 40 кВ и 40 мА соответственно, диапазон сканирования 2θ = 10°–80°. Размеры кристаллитов оксида алюминия оценивали по параметрам рефлекса (440) рентгеновского спектра. Полученные дифрактограммы расшифровывали с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, 2006 г.

Текстурные параметры образцов определяли на приборе Sorptomatic-1900 (“Carlo Erba”, Италия) по изотермам адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность (S_{уд}) рассчитывали по изотермам адсорбции в области относительных давлений паров азота P/P₀ = 0.05–0.3. Относительная ошибка нахождения удельной поверхности составляла ±3%. Суммарный объем пор вычисляли по изотермам адсорбции при относительном давлении паров азота 0.996. При расчетах плотность адсорбата принимали равной плотности нормальной жидкости, что составляет 0.02887 моль/см³.

Размер частиц нанесенной платины определяли методом просвечивающей электронной микро-

скопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (“JEOL”, Япония), ускоряющее напряжение 200 кВ. Для исследования образцы растирали в агатовой ступке, затем диспергировали в этиловом спирте (частота 44 кГц). Полученную суспензию напыляли на медные сетки диаметром 3 мм с нанесенной на них перфорированной аморфной углеродной пленкой. Для нанесения образцов применяли ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т (“Укрросприбор”, Украина).

Кислотные свойства приготовленных образцов изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии адсорбированного СО. Концентрацию центров N (мкмоль/г) рассчитывали по формуле: $N = A_{CO}/A_0$, где A_{CO} – интегральная интенсивность полосы поглощения СО после нормировки на толщину таблетки, а A_0 – коэффициент интегрального поглощения. Для регистрации спектров образцы прессовали в таблетки “толщиной” (определяли как отношение массы катализатора к его площади) 10–20 мг/см² и прокачивали непосредственно в вакуумной ИК-кювете при температуре 773 К в течении 1 ч. Спектры адсорбированного СО записывали на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 (“Shimadzu”, Япония) при 77 К в интервале давлений 0.1–10 Торр (13.3–1333.3 Па) в диапазоне 4000–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Число накопления каждого спектра было 200 [30].

Дисперсность определяли на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (“Micromeritics”, США) с детектором по теплопроводности. Для нахождения дисперсности металлов использовали метод импульсной хемосорбции H₂ и СО. Хемосорбцию проводили после дополнительного восстановления при 773 К и охлаждения образца в потоке инертного газа до комнатной температуры. В расчет дисперсности платины заложены следующие стехиометрические коэффициенты: H₂ : Pt = 1 : 1; СО : Pt = 1 : 1 [25, 26].

Хемосорбцию метана исследовали в диапазоне температур 293–823 К при соотношении (моль/моль) CH₄ : Me = 10 : 1 в замкнутом реакторе (автоклаве). Катализатор предварительно восстанавливали в токе осушенного водорода при $T = 773$ К в течение 1 ч, после чего, не снижая температуры, в целях удаления с поверхности катализатора слабосвязанного водорода реактор продували аргоном в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Далее в реактор подавали смесь (об. %) метана и аргона в соотношении 50 : 50. При расчете аргон использовали в качестве внутреннего стандарта.

Для определения каталитической активности образцов в реакции совместного превращения метана с *n*-пентаном после изучения хемосорбционных свойств в реакционную среду подавали *n*-пентан (чистота 98 мас. %, “AppliChem”, Германия) при соотношении (моль/моль) C₅H₁₂ : Pt = 1 : 1. Время контакта составляло 1 мин. Выбор *n*-пентана в качестве модельного углеводорода связан с тем, что возможность прямой ароматизации отсутствует, а образующиеся в реакционной среде арены могут быть получены при совместном превращении *n*-C₅H₁₂ и активированного на поверхности катализатора CH₄. Компонентный состав продуктов реакции анализировали на хроматографах КристалЛюкс 4000М (“Мета-хром”, Россия), оборудованном детекторами по теплопроводности и насадочной колонкой длиной 1 м, наполненной цеолитом марки NaA, и Цвет-800 (“Дзержинское ОКБА”, Россия) с капиллярной колонкой PONA/PIONA (“J&W Scientific”, США) и пламенно-ионизационный детектором.

Содержание углеродных отложений на поверхности катализатора определяли на экспресс-анализаторе АН-7529 (“Гомельский завод измерительных приборов”, Белоруссия) методом автоматического кулонометрического титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа (РФА) для катализаторов, промотированных различным количеством модификатора, были определены фазовый состав и параметры ячейки оксида алюминия. На рис. 1 представлены дифрактограммы Pt/Zr–Al-систем и индивидуальных оксидов, в табл. 2 показаны структурные параметры Al₂O₃ с различным содержанием циркония. На рентгенограмме ZrO₂ присутствуют рефлексы, соответствующие тетрагональной и моноклинной фазам. На РФА-спектрах образцов с содержанием модификатора 0.5 и 1.0 мас. % зафиксированы пики, характерные только для оксида алюминия, кристаллическая структура которого соответствует γ-Al₂O₃. Отсутствие рефлексов, относящихся к диоксиду циркония, связано с недостаточным количеством этой фазы для ее определения методом РФА. При увеличении содержания промотора в образце (5.0–7.0 мас. %) на дифрактограмме появляются пики, характерные для тетрагональной фазы ZrO₂ (2θ = 30° и 51°) и кубической фазы Al₂O₃ (2θ = 46° и 67°). Рассчитанные по реперному рефлексу (440) и приведенные в табл. 1 структурные параметры оксида алюминия показывают отсутствие смещения положения пика при 2θ = 66.8° и изменения параметров решетки $a \approx 7.9 \text{ \AA}$

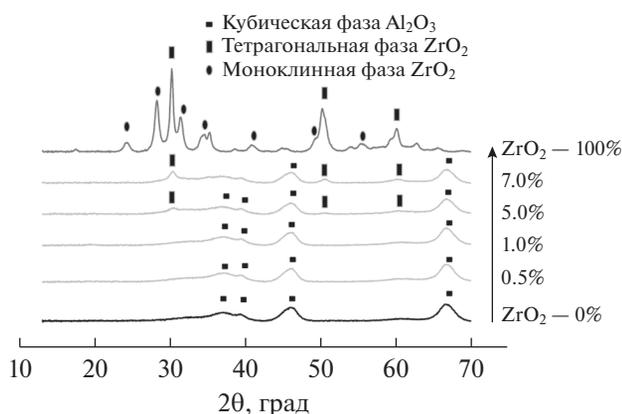


Рис. 1. Дифрактограммы Pt/Zr–Al-систем.

с введением оксида циркония от 0.5 до 7 мас. %. Это свидетельствует о том, что встраивания ионов Zr в структуру Al_2O_3 и образования твердых растворов не происходит.

В табл. 3 представлены текстурные параметры Al_2O_3 , ZrO_2 и Pt/Zr–Al-систем. Оксид алюминия и Pt/ Al_2O_3 обладают хорошо развитой пористой структурой с площадью поверхности $S_{\text{уд}} = 250$ – $252 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельным объемом пор ($V_{\text{уд}}$), равным 0.51 и $0.47 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Для Pt/0.5Zr–Al и Pt/7.0Zr–Al-систем $S_{\text{уд}}$ составляет 247 и $249 \text{ м}^2/\text{г}$, а $V_{\text{уд}} = 0.61$ и $0.53 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Средний диаметр пор (D_{cp}) в образцах на основе оксида алюминия находится в диапазоне 75 – 100 \AA , что характерно для мезопор. Удельная площадь поверхности и объем пор ZrO_2 невелики и составляют $56 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.08 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Таким образом, введение диоксида циркония в количестве 0.5–7 мас. % в носитель на стадии смешения гидроксидов не оказывает влияния на текстурные характеристики катализатора, а разница в результатах измерений лежит в пределах погрешности метода. Отметим, что в работах [27, 28], где системы

Таблица 2. Структурные параметры оксида алюминия в образцах

Образец	$2\theta_{440}, ^\circ$	$d_{440}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$D_{440}, \text{ \AA}$
Pt/ Al_2O_3	66.8	1.4	7.914	38.72
Pt/0.5Zr–Al	66.8	1.4	7.908	39.05
Pt/1.0Zr–Al	66.8	1.4	7.914	39.05
Pt/5.0Zr–Al	66.8	1.4	7.908	38.28
Pt/7.0Zr–Al	66.8	1.4	7.925	42.56

Примечание. $2\theta_{440}$ – положение рефлекса, град; d_{440} – межплоскостное расстояние, \AA ; a – параметр ячейки, \AA ; D_{440} – область когерентного рассеяния, \AA .

Al_2O_3 – ZrO_2 были приготовлены либо соосаждением солей металлов, либо пропиткой предшественником Zr, было зафиксировано снижение удельной площади поверхности с ростом концентрации диоксида циркония. Полученные наблюдения авторы объясняют частичной блокировкой пор кристаллитами ZrO_2 .

Кислотные свойства приготовленных катализаторов изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO (рис. 2). На поверхности всех образцов идентифицируются четыре типа кислотных центров Льюиса (ЛКЦ), которые соответствуют максимумам полос поглощения (п. п.) при 2178 – 2183 , 2190 – 2195 , 2196 – 2197 и 2233 – 2235 см^{-1} . Первые три, вероятно, относятся к структурному типу октаэдрического алюминия (Al_O), а различия обусловлены составом второй координационной сферы алюминия: например, предполагают наличие соседнего тетраэдрического алюминия или присутствие в координационной сфере OH-групп. Полоса 2233 – 2235 см^{-1} , по-видимому, соответствует CO, адсорбированному на атоме алюминия, связанном с четырьмя атомами кислорода. Такая структура предположительно может быть реализована на ребре кристаллитов оксида [29]. Полосы с максимумами при 2150 – 2165 см^{-1} характеризуют CO, адсорбированный на слабых кислотных OH-группах оксида алюминия. П. п. с волновым числом ниже 2150 см^{-1} соответствуют физической адсорбции оксида углерода на поверхности катализатора. Полосы поглощения в диапазоне 2097 – 2105 см^{-1} принадлежат линейному комплексу CO с металлической платиной [30]. Согласно [31, 32] в спектре ИК CO диоксида циркония, прокаленного при 873 K , присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 2185 – 2188 и 2196 – 2197 см^{-1} , относящиеся к кислотным центрам Льюиса.

В табл. 4 представлены данные о концентрации центров (мкмоль/г), полученные методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO. Так, введение в оксид алюминия ZrO_2 в количестве 0.5 мас. % приводит к увеличению Σ ЛКЦ 2 и 3 типов носителя от 498 до 563.5 мкмоль/г и отношения ЛКЦ-2/ЛКЦ-3 от 32 до 53. Дальнейший рост содержания оксида циркония ведет к падению как Σ ЛКЦ 2 и 3 типов до 262.6 мкмоль/г , так и отношения ЛКЦ-2/ЛКЦ-3 до 20 (Pt/7.0Zr–Al). Модифицирование катализатора ZrO_2 приводит к исчезновению полосы 2235 см^{-1} , соответствующей наиболее сильным ЛКЦ. Для всех систем Pt/Zr–Al характерно повышение числа ЛКЦ 1 типа со 100 до 470 мкмоль/г . Таким образом, приготовление носителя, содержащего диоксид цирко-

ния в количестве 1–7 мас. %, путем смешения гидроксидов металлов приводит не только к росту общего числа ЛКЦ от 590 до 732.6 мкмоль/г, но и к существенному снижению силы кислотных центров. Исключение составляет образец с 0.5 мас. % ZrO_2 , в котором возрастание концентрации центров происходит за счет увеличения числа ЛКЦ средней силы 2-го типа. Авторы работы [33], опираясь на данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, объяснили наблюдаемое незначительное повышение числа кислотных центров в образцах с диоксидом циркония возможным замещением атомов алюминия цирконием и образованием $Zr-O-Al$ -связей. Вероятно, подобное явление характерно и для исследованного нами образца $Pt/0.5Zr-Al$, так как рост ЛКЦ 2-го типа с п. п. 2190–2195 cm^{-1}

Таблица 3. Текстульные параметры исследуемых образцов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{уд}, см^3/г$	$D_{ср}, \text{Å}$
Al_2O_3	250	0.51	81
Pt/Al_2O_3	252	0.47	75
$Pt/0.5Zr-Al$	247	0.61	100
$Pt/7.0Zr-Al$	249	0.53	85
ZrO_2	56	0.08	58

вряд ли возможен за счет введения промотора по причине отсутствия вышеуказанных кислотных центров на поверхности ZrO_2 .

Для установления влияния эффектов модифицирования на размер и дисперсность нанесенных

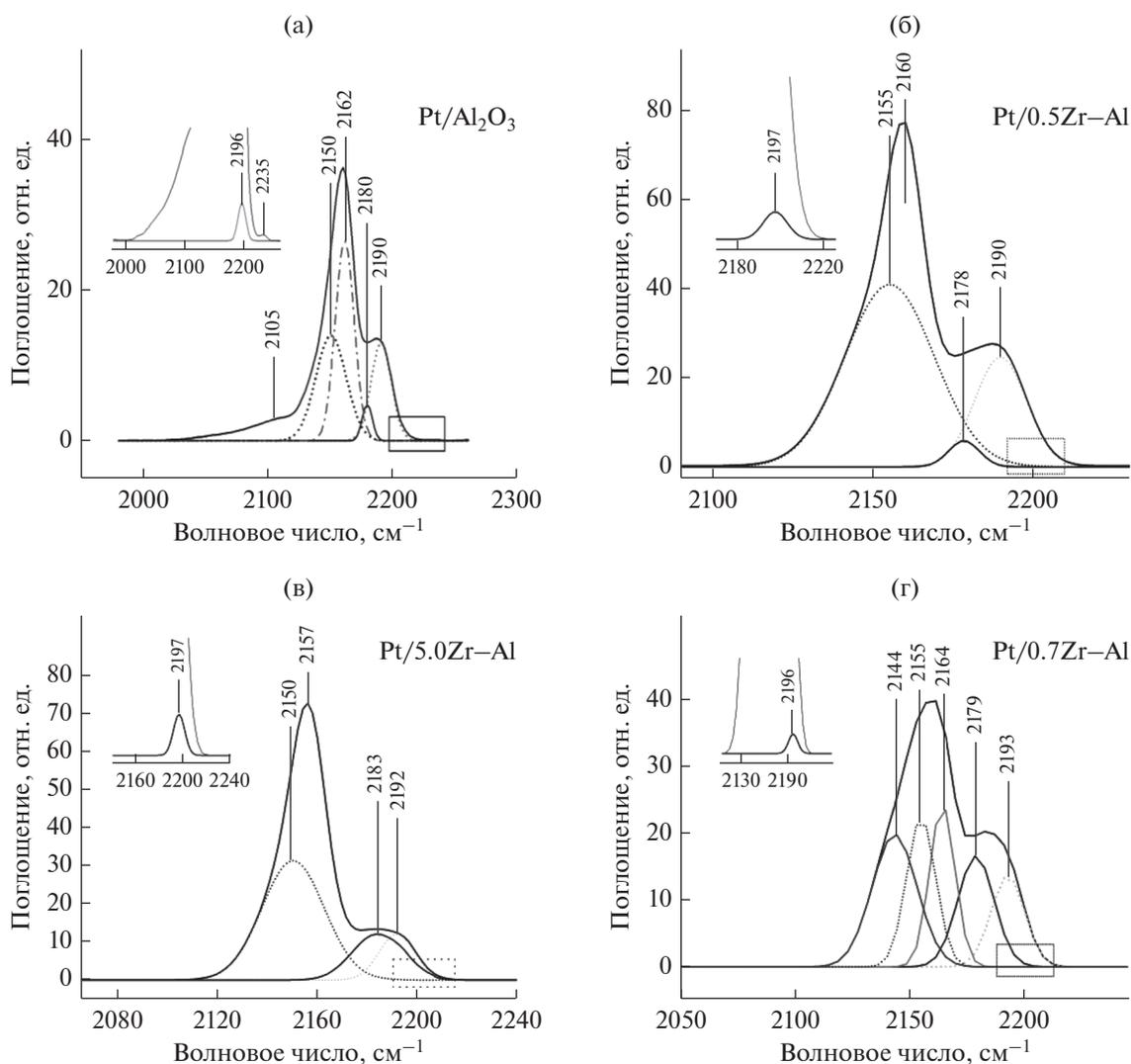


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного CO при температуре 77 К и давлении CO 10 Торр (1333.3 Па) для образцов: Pt/Al_2O_3 (а); $Pt/0.5Zr-Al$ (б); $Pt/5.0Zr-Al$ (в); $Pt/7.0Zr-Al$ (г).

Таблица 4. Положения полос поглощения и концентрация ЛКЦ (мкмоль/г) по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Образец	ЛКЦ-1	ЛКЦ-2	ЛКЦ-3	ЛКЦ-4	Отношение ЛКЦ-2/ЛКЦ-3	Сумма всех ЛКЦ, мкмоль/г
	мкмоль/г					
	2178–2183	2190–2195	2196–2197	2235		
	см ⁻¹					
Pt/Al ₂ O ₃	92	482	15.0	1	32	590.0
Pt/0.5Zr–Al	100	553	10.5	–	53	663.5
Pt/5.0Zr–Al	430	280	11.5	–	24	721.5
Pt/7.0Zr–Al	470	250	12.6	–	20	732.6

Прочерки означают, что ЛКЦ 4 типа отсутствуют.

частиц платины в катализаторе мы использовали методы хемосорбции (зонды H₂ и СО) и ПЭМ. Дисперсность Pt для всех промотированных систем по H₂ и СО изменяется в диапазоне 92–100 и 84–88% соответственно (табл. 5). Эти данные указывают на отсутствие влияния введения диоксида циркония на особенности закрепления платины. На снимке ПЭМ образца с максимальным содержанием оксида циркония наблюдаются темные по контрасту частицы металла округлой формы (рис. 3). Рассчитанный средний арифметический диаметр Pt в образце составляет 0.9 нм, т.е. платина на поверхности носителя локализована в виде кластеров.

В присутствии приготовленных катализаторов исследовано превращение метана в неокислительных условиях в диапазоне температур

Таблица 5. Дисперсность Pt в исследуемых образцах, рассчитанная по величине хемосорбции H₂ и СО.

Образец	Дисперсность, %	
	H ₂	СО
Pt/Al ₂ O ₃	≈100	88
Pt/1.0Zr–Al	≈100	86
Pt/5.0Zr–Al	92	84
Pt/7.0Zr–Al	97	85

293–823 К. Так, на всех образцах хемосорбция CH₄ начинается при температуре 748 К и составляет 0.2–0.4 моль/моль Pt. С ростом температуры количество превращенного метана на поверхности катализаторов увеличивается и при T = 823 К составляет 1.6–1.7 моль CH₄/моль Pt. Необходимо отметить, что содержание ZrO₂ в носителе не влияет на величину хемосорбции метана во всем диапазоне температур (рис. 4а). Протекание поверхностной реакции сопровождается выделением водорода, данные о количестве которого представлены на рис. 4б.

Состав углеводородных фрагментов (Н/С), образующихся на поверхности катализаторов, рассчитывали из величины хемосорбции метана и количества выделившегося водорода (рис. 5). Так, при 748 К отношение Н/С составляет 2.5–2.8 ат./ат. для всех образцов. Повышение температуры реакции приводит к увеличению степени дегидрирования CH_x-фрагментов и обеднению их водородом. При 823 К отношение Н/С достигает 1.2–1.4 ат./ат. Таким образом, модифицирование диоксидом циркония в количестве 0.5–7.0 мас. % алюмоплатиновых катализаторов не оказывает влияние на закономерности превращения метана, вероятно, по причине отсутствия изменений размеров нанесенной платины и ее дисперсности. Атомы платины, по-видимому, являются единственными активными центрами хемосорбции CH₄.

Для исследования реакционной способности активированных частиц метана при температуре 823 К в реактор подавали *n*-пентан при соотношении (моль/моль) C₅H₁₂ : Pt = 1 : 1. Установлено,

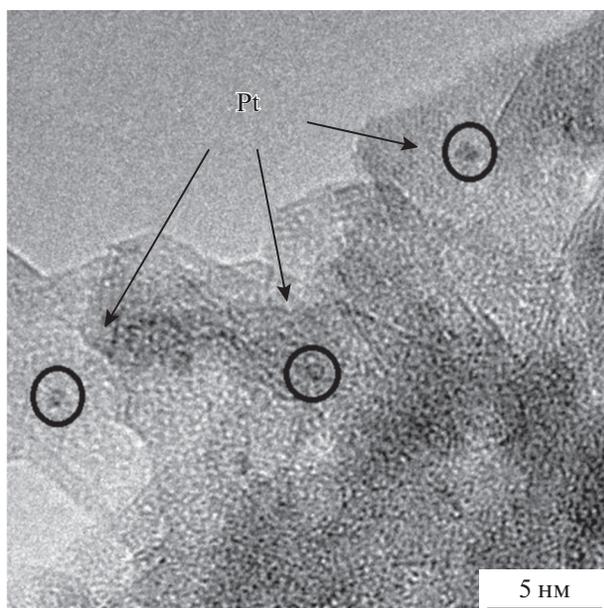


Рис. 3. Снимок ПЭМ для образца Pt/7.0Zr-Al.

что с ростом содержания оксида циркония с 0.5 до 7.0 мас. % в образце конверсия *n*-пентана снижается с 59.7 до 48.9%. Количество углеводородных газов (метан, этан, пропан, бутаны) для всей линейки катализаторов существенно не изменяется и составляет 19.3–22.2 мас. %. Для образца с содержанием ZrO₂ 0.5 мас. % выход аренов увеличивается по сравнению с немодифицированным катализатором с 17.1 до 19.0 мас. %. Дальнейший рост количества циркония в образцах приводит к уменьшению выхода целевых продуктов реакции до 13.1 мас. %. С повышением содержания модификатора в носителе наблюдается тенденция к снижению коксовых отложений с 17.6 до 11.7 мас. %. Наблюдаемые эффекты связаны с различным составом кислотных центров носителя. Так, выход ароматических углеводородов и конверсия *n*-пентана соответствуют изменению соотношения типов ЛКЦ-2/ЛКЦ-3, которое зависит от концентрации диоксида циркония (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования позволили установить, как изменяются физико-химические и каталитические свойства образцов с разным количеством ZrO₂, введенного смешением его предшественника (ZrO(OH)₂) с AlO(OH). Так, образование фаз взаимодействия в прокаленном носителе между оксидами циркония и алюминия не обнаружено. Отсутствует существенное влияние ZrO₂ и на текстурные характеристики катали-

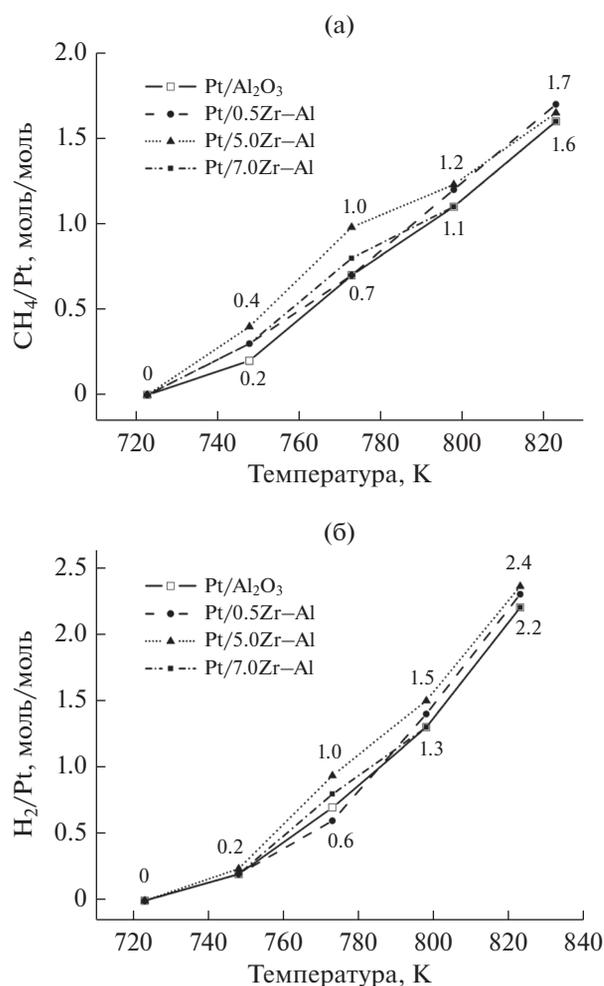


Рис. 4. Результаты хемосорбции метана в присутствии Pt/Zr-Al-систем в температурном диапазоне 293–823 К: а – величина хемосорбции метана (моль CH₄/моль Pt); б – содержание водорода, выделяющегося в систему (моль H₂/моль Pt).

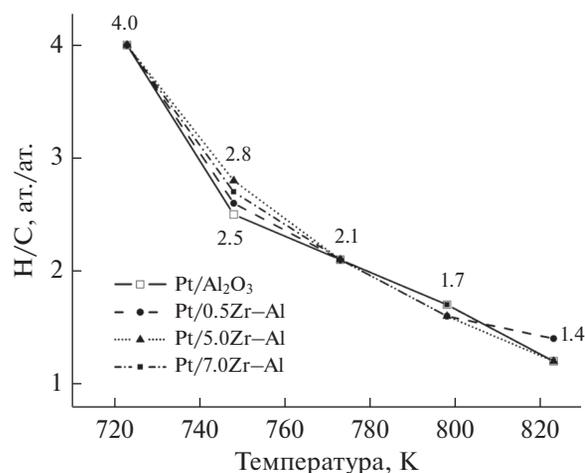


Рис. 5. Состав CH_x-частиц, образующихся при хемосорбции метана (отношение атом Н/атом С) в диапазоне температур 293–823 К.

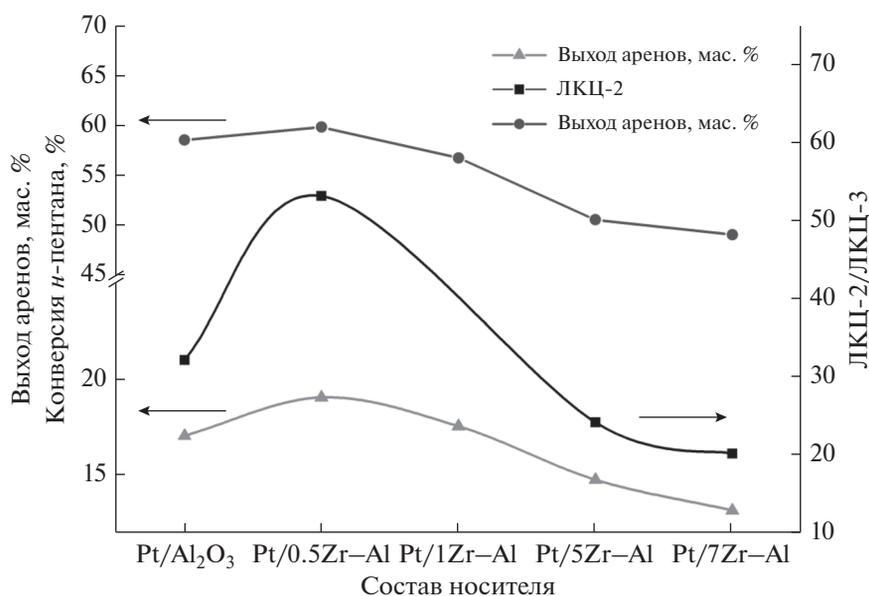


Рис. 6. Изменение соотношения кислотных центров, выхода ароматических углеводородов и конверсии *n*-пентана от содержания циркония в Pt/*n*Zr-Al-системах, изученных в реакции совместной конверсии CH₄ с *n*-C₅H₁₂ при 823 К.

затов. Однако модифицирование носителя цирконием ведет к изменению его кислотных свойств, а именно, к перераспределению концентраций между центрами разной силы. Только в присутствии 0.5 мас. % ZrO₂ наблюдается рост центров средней силы 2 типа, что, вероятно, объясняется образованием связи Zr–O–Al. Дальнейшее увеличение содержания промотора в системе приводит к снижению ЛКЦ-2 и повышению концентрации слабых центров 1 типа.

Модифицирование оксида алюминия ZrO₂ в количестве 0.5–7.0 мас. % не оказывает влияния на количество превращенного метана и степень его дегидрирования на поверхности катализаторов.

Результаты каталитических испытаний в реакции совместной конверсии активированного метана с *n*-пентаном показали, что максимальную активность проявляет образец Pt/0.5Zr-Al, вероятно, по причине более оптимального состава кислотных центров носителя, т.к. другие свойства бифункционального катализатора, такие как дисперсность, размер атомов платины и ее содержание практически не изменяются. Дальнейшее увеличение содержания модификатора ZrO₂ в алюмоплатиновом катализаторе не рационально для изученной реакции как по причине снижения выхода целевого продукта (ароматических углеводородов), так и из-за снижения общей каталитической активности систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Физико-химические исследования образцов выполнены на базе Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4, этап 1 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warren K.J., Scheffe J.R. // Mater. Today Energy. 2018. V. 9. P. 39.
2. Yagi F., Wakamatsu S., Kajiyama R., Suehiro Y., Shimura M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 127.
3. Vogel A.P., van Dyk B., Saib A.M. // Catal. Today. 2016. V. 259. P. 323.
4. Bakkerud P.K., Gol J.N., Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 13.
5. Itkulova S.S., Nurmakanov Y.Y., Kussanova S.K., Boleubayev Y.A. // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 272.
6. Amariglio H., Saint-Just J., Amariglio A. // Fuel Process. Technol. 1995. V. 42. P. 291.
7. Amariglio H., Pareja P., Amariglio A. // Catal. Today. 1995. V. 25. P. 113.

8. *Koerts T., Van Santen R.* // *J. Mol. Catal.* 1991. V. 70. P. 119.
9. *Koerts T., Van Santen R.* // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 74. P. 185.
10. *Koerts T., Deelen M., van Santen R.* // *J. Catal.* 1992. V. 138. P. 101.
11. *Wang L., Tao L., Xie M., Xu G.* // *Catal. Lett.* 1996. V. 21. P. 35.
12. *Tan P.* // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 21.
13. *Xie M., Yang X., Chen W., Tao L., Wang X., Xu G., Wang L., Xu Y., Liu S., Guo X.* // *Progress in Zeolite and Micropor. Mater. Stud. in Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 105. P. 869.
14. *Sobal'ik Z., Tvaružková Z., Wichterlová B., F'ila V., Špatenka Š.* // *Appl. Catal. A: General.* 2003. V. 253. P. 271.
15. *Huang L.-Q., Yuan Y.-Z., Zhang H.-B., Xiong Z.-T., Zeng J.-L., Lin G.-D.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 147. P. 565.
16. *Yao B., Chen J., Liu D., Fang D.* // *J. Natur. Gas Chem.* 2008. V. 17. P. 64.
17. *Tempelman C.H.L., Zhu X., Hensen E.J.M.* // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. P. 829.
18. *Tan P.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 103. P. 101.
19. *Vinichenko N.V., Golinsky D.V., Pashkov V.V., Zatulokina E.V., Dvoryan A.V., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Krol O.V., Belyi A.S.* // *Proced. Eng.* 2016. V. 152. P. 101.
20. *Виниченко Н.В., Голинский Д.В., Затолокина Е.В., Паукитис Е.А., Гуляева Т.И., Павлюченко П.Е., Кроть О.В., Белый А.С.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 3. С. 386.
21. *Виниченко Н.В., Голинский Д.В., Затолокина Е.В., Паукитис Е.А., Удрас И.Е., Белый А.С.* // *НефтеГазХимия.* 2017. № 4. С. 41.
22. *Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Затолокина Е.В., Пашков В.В., Паукитис Е.А., Гуляева Т.И., Павлюченко П.Е., Кроть О.В., Белый А.С.* // *Рос. хим. журн.* 2018. Т. LXII. № 1–2. С. 55.
23. *Li G., Li W., Zhang M., Tao K.* // *Catal. Today.* 2004. V. 93–95. P. 595.
24. *Angel J.D., Aguilera A.F., Galindo I.R., Martínez M., Viveros T.* // *Mater. Sci. Applications.* 2012. V. 3. P. 650.
25. *Wilson G.R., Hall W.K.* // *J. Catal.* 1970. V. 17. P. 190.
26. *Freel J.* // *J. Catal.* 1972. V. 25. P. 149.
27. *Wang H., Yao Z., Zhan X., Wu Y., Li M.* // *Fuel.* 2015. V. 158. P. 918.
28. *Faro A.C. Jr., Souza K.R., Camorim V.L.D.L., Cardoso M.B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 1932.
29. *Глазнева Т.С., Коцаренко Н.С., Паукитис Е.А.* // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. Р. 906.
30. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992. С. 255.
31. *Романова П.Г., Петрова Е.В.* // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47. № 1. Р. 141.
32. *Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 9. С. 1672.
33. *Datyanova S., Grange P., Delmon B.* // *J. Catal.* 1997. V. 168. P. 421.