

УДК 665.644.0973

ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА Pt–Sn–Zr/ γ -Al₂O₃© 2019 г. В. Ю. Трегубенко^а, *, К. В. Веретельников^б, А. С. Белый^а^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия^бФГБОУ ВО Омский государственный технический университет, просп. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Изучено влияние модифицирования катализатора Pt/Al₂O₃ соединениями Sn и/или Zr (влияние порядка введения предшественников металлов и содержания циркония) на адсорбционные и каталитические характеристики формирующихся платиновых центров в риформинге *n*-гептана.

Ключевые слова: риформинг *n*-гептана, платина, олово, цирконий, катализаторы.

DOI: 10.1134/S0453881119040233

Постоянное развитие процесса каталитического риформинга диктует новые требования к катализаторам, приводя к совершенствованию их структуры, усложнению состава и оптимизации состояния активного компонента. Современные направления развития технологий каталитического риформинга бензина заключаются в увеличении продолжительности межрегенерационного цикла. С этой целью традиционная каталитическая система Pt на кислотном оксиде алюминия обычно промотируется металлческими добавками (Re, Ir, Sn и др.) [1–7]. Промоторы вводят в катализатор на стадии приготовления носителя – оксида алюминия или на стадии нанесения платины и хлора. Готовый катализатор содержит промоторы в виде оксидов или металлов, которые могут взаимодействовать с платиной и увеличивать селективность (выход риформата C₅₊) и стабильность за счет уменьшения коксуемости.

В настоящее время триметаллические катализаторы для риформинга бензина вызывают повышенный интерес. В литературе можно найти работы по синтезу, исследованию физико-химических характеристик и использованию Pt–Re–Sn [4–6], Pt–Ir–Sn [7], Pt–Re–Ge [4, 8] и других систем. Триметаллические катализаторы характеризуются большей селективностью и устойчивостью к образованию кокса, чем биметаллические.

Потенциальными добавками в катализатор риформинга к паре Pt–Re также являются элементы группы IVA (Ti, Zr) и IVB (Ge, Sn и Pb) периодической таблицы элементов. Оксиды этих элементов довольно устойчивы и частично восстанавливаются до металлческого состояния при активации в условиях процесса риформинга бензина. Следовательно, только часть добавленных промоторов может взаимодействовать с Pt. Остальные остаются в окисленном виде на носителе, и их эффект заключается в изменении кислотности носителя [5, 6].

Платинооловянные катализаторы риформинга известны с 1960-х гг. К настоящему времени выполнен большой объем исследований по влиянию олова на свойства платиносодержащих катализаторов [4–6, 9]. По сравнению с монометаллическими катализаторами олово увеличивает селективность и стабильность катализатора [9]. Более того, олово препятствует агломерации частиц платины при выжиге кокса. Добавки 0.3 мас. % олова уменьшают общее число кислотных центров в алюмоплатиновом катализаторе (по данным температурно-программируемой десорбции NH₃), при этом частично блокируются сильные кислотные центры, на которых протекают реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза, тогда как центры средней силы, ответственные за изомеризацию и циклизацию, остаются [6].

Литературных данных по влиянию циркония на свойства Pt-, Pt–Re- и Pt–Sn-катализаторов риформинга гораздо меньше. В то же время при поиске перспективных систем катализаторы на основе оксида циркония (или оксида циркония, нанесенного на другой оксид) были исследованы во многих реакциях и обнаружены уникальные свойства таких систем. Например, цирконий может уменьшать кислотность и повышать эффективность катализаторов Pt/CeO₂–ZrO₂ для риформинга метана [10]. Pt-катализаторы с диоксидом циркония, включенным в диоксид кремния, в составе носителя характеризуются более высокой дисперсностью платины вследствие более сильного взаимодействия платины с модифицированным носителем [11]. В сравнительном исследовании катализаторов Pt и Pt–Sn, нанесенных на оксид алюминия и оксид циркония, было предположено [12], что более слабокислотный катализатор на основе носителя ZrO₂ подавлял образование кокса и ингибировал дезактивацию катализатора в реакции дегидрирования *n*-октана. В работе [13] наблюдали увеличение конвер-

Таблица 1. Содержание металлов и хлора в образцах с Pt

Катализатор	Pt	Sn	Zr	Cl
	мас. %			
Pt/Al	0.28	—	—	1.1
PtSn/Al	0.27	0.17	—	1.2
Pt/Sn/Al	0.28	0.17	—	1.2
Sn/Pt/Al	0.26	0.17	—	1.2
PtSn0.5Zr/Al	0.27	0.18	0.65	1.2
Pt/Sn0.5Zr/Al	0.28	0.17	0.68	1.2
Pt/Sn1.0Zr/Al	0.26	0.18	1.03	1.2

сии и селективности по пропилену в дегидрировании пропана на Pt–Sn–In/Al₂O₃, модифицированном ZrO₂. Для катализаторов гидрокрекинга также было обнаружено снижение кислотности (бренстедовской и льюисовской) ультрастабильного цеолита Y при введении циркония [14]. Ранее было показано, что Pt-содержащие катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного цирконием, также обладают более высокой каталитической активностью в ароматизации алканов по сравнению с нанесенными на оксид алюминия системами [15, 16].

Целью настоящей работы являлось изучение эффектов модифицирования катализаторов риформинга путем введения в их состав промоторов – соединений олова и/или циркония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сферический оксид алюминия γ -Al₂O₃ (“Sasol”, Германия) с диаметром гранул 1.6 мм. Непосредственно перед нанесением активных компонентов носитель прокаливали при 600°C в муфельной печи в течение 2 ч. Модификаторы вводили методом пропитки по влагеомкости. Пропиточный раствор содержал 3.0 мас. % щавелевой кислоты и предшественник модификатора (олово и/или цирконий).

Sn вводили в виде хлорида олова(IV) (SnCl₄ · 5H₂O), а Zr – в виде нитрата цирконила (ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O). Расчетное содержание олова составляло 0.2 мас. % Sn, а циркония – 0.5 и 1.0 мас. % Zr (табл. 1). Модифицированные носители сушили при 120°C и прокаливали в токе осушенного воздуха 550°C в течение 1 ч.

Катализаторы готовили введением расчетных количеств Pt- и Cl-предшественников (H₂PtCl₆ · 5H₂O и HCl) методом пропитки в избытке раствора на оксид алюминия, промотированный оловом и/или цирконием, для получения содержания 0.25 мас. % Pt и 1.2 мас. % Cl. Приготовленные катализаторы сушили при 120°C в течение 1 ч, прокаливали в токе осушенного воздуха при 500°C (1 ч) и восстанавливали в токе водорода при 500°C (1 ч).

Были приготовлены следующие образцы:

Pt/Al – монометаллический катализатор,

PtSn/Al – биметаллический катализатор с нанесением активных компонентов совместной пропиткой,

Pt/Sn/Al и Sn/Pt/Al – биметаллические катализаторы с последовательной пропиткой растворами предшественников активных компонентов (порядок написания элементов соответствует порядку их введения в состав катализатора),

Pt/SnyZr/Al – триметаллические катализаторы на модифицированном оловом и цирконием носителе (где y – содержание циркония, мас. %),

PtSnyZr/Al – триметаллические катализаторы с нанесением активных компонентов совместной пропиткой (где y – содержание циркония, мас. %).

Содержание хлора в образцах определяли методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП)

Содержание платины, олова и циркония определяли методом АЭС-ИСП на спектрометре Varian 710-ES (“Agilent Technologies”, США). Навески образцов для анализа готовили путем растворения катализаторов в серной кислоте.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА прокаленных при 600 и 550°C образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) в монохроматизированном CuK α -излучении в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10^\circ$ – 70° с шагом сканирования 0.05° . Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определялся по формуле Селякова–Шеррера.

Определение S_{БЭТ}

Текстурные характеристики предварительно прокаленных при 550°C образцов исследовали на адсорбционном приборе Sorptomatic-1900 (“Carlo Erbo”, Италия) по изотермам адсорбции–десорбции азота при 77.4 К. Перед измерениями образцы выдерживали в вакууме при температуре 300°C в течение 6 ч. Расчеты удельной поверхности по БЭТ (S_{БЭТ}) выполняли в интервале равновесных относительных значений паров азота P/P₀ = 0.05–0.33 по изотерме адсорбции. Значения адсорбционного объема пор (V_{адс}) определяли по величине адсорбции азота при P/P₀ = 0.990.

Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂)

ТПВ-Н₂ проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (“Micromeritics”, США) предварительно прокаленных при 500°C в течение 1 ч образцов катализаторов до конечной температуры 500°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин, используя газовую смесь 10 об. % H₂ с Ar при скорости потока 30 мл/мин.

Определение дисперсности платины

Для определения дисперсности платины в восстановленных катализаторах использовали метод газового титрования. Методики O_2 – H_2 -титрования и химической адсорбции O_2 , примененные в данной работе для оценки дисперсности и состава платиновых центров катализаторов, подробно описаны в работе [17].

Риформинг *n*-гептана

Катализаторы испытывали в модельной реакции риформинга *n*-гептана в изотермическом реакторе в диапазоне температур от 460 до 520°C, при давлении 1 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 8.3–14 ч⁻¹ и отношении водород : сырье = 5 : 1 (моль/моль). Углеводородный состав получаемого продукта реакции анализировали в режиме онлайн на газовом хроматографе Цвет 800 (Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-PONA (диметилполисилоксан) (“Restek”, США).

По результатам тестирования определяли значения констант скоростей основных направлений превращения *n*-C₇ (ароматизация – k_A , крекинг – $k_{кр}$). Из температурной зависимости $k = f(T)$ рассчитывали значения кажущейся энергии активации целевой реакции (E_A , кДж/моль), а также селективность ароматизации (S) как соотношение $k_A/k_{кр}$, где $k_{кр}$ – суммарная константа скорости превращения *n*-C₇. Интегральным критерием активности в целевой реакции является величина удельной производительности (УП, $\Gamma_{\text{толуол}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ч⁻¹ при $T = 490^\circ\text{C}$) (усредненная в диапазоне температур 460–520°C).

По изменению величины УП в процессе длительных испытаний при 520°C рассчитывали константу дезактивации K_d , которая является критерием стабильности работы катализатора [18]. Коэффициент эффективности рассчитывали как $K_{\text{эф}} = \text{УП}_{\text{ср}} S K_d$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу использованное модифицирование носителей не оказывает влияния на фазовый состав и параметры кристаллической структуры. Все образцы представляют собой γ -форму оксида алюминия с размером ОКР, равным 45 Å.

Текстурные характеристики катализаторов на основе исходного и модифицированных образцов Al_2O_3 представлены в табл. 2. Видно, что модифицированные катализаторы имеют несколько меньшие суммарный объем пор и удельную поверхность, чем у катализатора на основе исходного оксида алюминия. Обработка γ - Al_2O_3 раствором хлорида олова(IV) и/или нитрата циркония в шавелевой кислоте незначительно повлияла на величину среднего диаметра пор катализатора: вид кривых распределения объ-

Таблица 2. Текстурные характеристики Pt-катализаторов

Индекс образца	$V_{\text{адс}}$, см ³ /г	D^* , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
Pt/Al	0.55	10.46	211
Pt/Sn/Al	0.50	10.30	193
Pt/Sn0.5Zr/Al	0.49	10.32	190
Pt/Sn1.0Zr/Al	0.48	10.22	188

$$*D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$$

емов пор по размерам для катализаторов при введении модификаторов не изменился.

Методом ТПВ- H_2 были изучены закономерности восстановления катализаторов, содержащих 0.25 мас. % Pt и 0.2 мас. % Sn/ γ - Al_2O_3 и прокаливаемых при температуре 500°C, различающихся порядком введения металлов.

Как следует из рис. 1, ТПВ-профили обнаруживают две области поглощения водорода – низкотемпературную (с максимумом при 215°C с плечом при 250°C) и высокотемпературную (максимум при 333°C). Первый пик на кривых ТПВ для всех образцов соответствует восстановлению $PtOCl_2$ на поверхности оксида алюминия [19]. Второй максимум при 333°C может быть отнесен как к восстановлению атомов Pt, более прочно связанных с носителем [19], так и к частичному восстановлению оксида олова. Введение сначала Pt, а затем Sn в носитель приводит к повышению интенсивности пика поглощения водорода при 333°C. Возможно, что данный максимум на кривой ТПВ для катализатора Sn/Pt/ Al_2O_3 соответствует поглощению водорода при восстановлении оксида олова, которое катализируется платиной.

Согласно литературным данным, монометаллический образец Sn/ Al_2O_3 характеризуется широким профилем восстановления и обнаруживает две основные области поглощения водорода при 200–300 и 380–520°C [5]. Это связывают со взаимодействием оксида олова и оксида алюминия, вероятно, с образованием алюминатов олова. Однако в присутствии платины температура восстановления оксида олова снижается до температур 270–450°C с максимумом при 350°C [6]. В литературе также сообщается о том, что оксид олова(IV) восстанавливается до оксида олова(II), который по причине прочной связи с носителем не восстанавливается до металла [9, 20]. В публикации [6] отмечается, что Sn(IV), в основном, восстанавливается до Sn(II) и лишь небольшая доля – до Sn(0). При этом Sn(0) может взаимодействовать с Pt(0) с образованием сплавов [20, 21]. Основываясь на данных Мессбауэровской спектроскопии, в работе [22] сообщается о том, что восстановление Sn(IV) до Sn(0) для катализатора Sn/Pt/Al протекает в большей степени, чем для Pt/Sn/Al. Следовательно, оксид олова(IV) в условиях восстановления в присутствии платины может частично переходить в металлическое состояние.

Таким образом, увеличение количества поглощаемого водорода с максимумом при 333°C в ря-

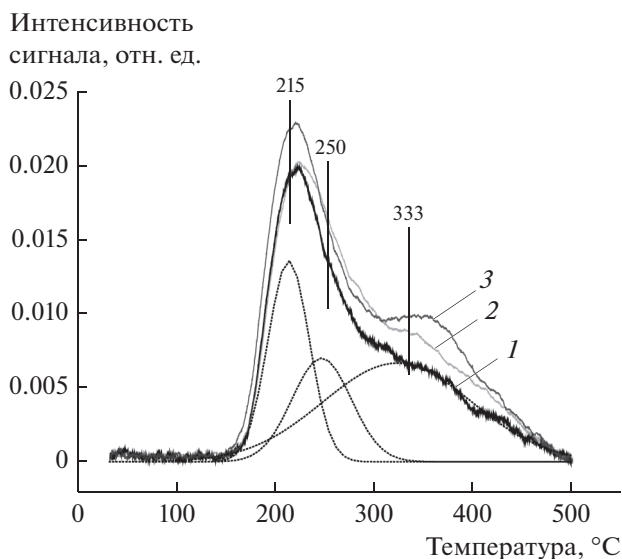


Рис. 1. Профили ТПВ- H_2 каталиторов: 1 – PtSn/Al, 2 – Pt/Sn/Al, 3 – Sn/Pt/Al.

ду PtSn/Al₂O₃ < Pt/Sn/Al₂O₃ < Sn/Pt/Al₂O₃ на ТПВ-кривых образцов каталиторов (рис. 1) может быть объяснено либо увеличением доли прочносвязанных с носителем форм платины в катализаторах, либо увеличением степени восстановления оксида олова. При этом присутствие восстановленного олова в образцах может сказаться на каталитических свойствах исследуемых систем.

Дисперсность платины и состав платиновых центров для исследуемых Pt,Sn- образцов каталиторов представлены в табл. 3. В результате восстановления платиновых комплексов образцы каталиторов характеризуются высокой дисперсностью платины 69–92%. Наибольшие дисперсность и количество заряженных платиновых центров (Pt^σ) в биметаллических системах установлены для образца, полученного совместной пропиткой оксида алюминия растворами Pt и Sn. Sn/Pt/Al₂O₃-катализатор характеризуется самым низким содержанием заряженных форм платины среди биметаллических образцов (табл. 3). Следовательно, на ТПВ-кривых высокотемпературную область поглощения водорода для Sn/Pt/Al₂O₃ и Pt/Sn/Al₂O₃ можно отнести, скорее всего, к восстановлению частиц олова, тогда как в PtSn/Al₂O₃-катализаторе эта область поглощения, вероятно, соответствует наиболее прочно связанным с оксидной поверхностью трудно восстанавливаемым формам платины.

Влияние порядка введения Sn и Pt на активность и селективность Pt,Sn-образцов каталиторов в превращении *n*-гептана показано в табл. 4. Можно отметить, что последовательность добавления Sn и Pt оказывает определенный эффект на каталитические характеристики для биметаллических каталиторов Pt/Sn/Al₂O₃, PtSn/Al₂O₃ и Sn/Pt/Al₂O₃.

Катализатор Sn/Pt/Al₂O₃ показывает наиболее низкую активность и селективность ароматизации *n*-гептана по сравнению с остальными биметаллическими образцами серии (табл. 4) вследствие значительного увеличения выхода газов, а именно за счет большего содержания газов C₃–C₄ в продуктах. Это может быть связано с усилением кислотной функции катализатора.

Катализатор PtSn/Al показывает более высокую селективность (табл. 4) в модельной реакции ароматизации *n*-гептана по сравнению с остальными Pt,Sn-образцами серии. Количество центров, ведущих данную целевую реакцию, заметно больше на образце, приготовленном с использованием совместной пропитки оксида алюминия предшественниками Pt и Sn. Катализатор PtSn/Al также характеризуется максимальной дисперсностью платины 92% и количеством платины в заряженном состоянии по сравнению с остальными биметаллическими образцами серии.

Катализаторы с содержанием циркония 0.5 мас. % также имеют высокую дисперсность платины 89–92 мас. % с преобладающей долей Pt^σ-центров (табл. 3).

Ионные формы платины представляют собой малолигандные кластеры платины – это система нескольких атомов металла со степенью окисления платины от +1 до +2, которая реализуется за счет присутствия в координационной сфере платины электроотрицательных атомов хлора, кислорода и серы. Ионная платина образуется в результате сильного взаимодействия предшественника активного компонента с носителем. В работе [15] было установлено, что Pt^σ-центры платины являются специфическими активными центрами ароматизации парафиновых углеводородов.

Известно [15], что реакции крекинга и коксообразования протекают через стадии образования прочносвязанных переходных комплексов на активных центрах поверхности катализатора. Уменьшение выхода C₁–C₄ и увеличение доли газов C₃–C₄ в составе углеводородных газов, а также повышение устойчивости к дезактивации коксом катализаторов свидетельствуют о снижении образования прочносвязанных состояний. Это вызывает смещение превращений *n*-гептана в направлениях менее прочносвязанных состояний, т.е. в сторону реакций изомеризации и дегидроциклизации.

Влияние циркония на активность, селективность и стабильность Pt,Sn-образцов каталиторов в превращении *n*-гептана показано в табл. 4. С введением 0.5 мас. % Zr увеличивается активность катализаторов в реакции ароматизации *n*-гептана. Селективность по ароматическим углеводородам возрастает для Pt/Sn0.5Zr/Al₂O₃ до 0.57 по сравнению с Pt/Sn/Al (0.55). Повышение содержания циркония до 1.0 мас. % в катализаторе Pt/Sn1.0Zr/Al₂O₃ негативно сказывается на каталитических характеристиках в риформинге *n*-гептана, поскольку значительно снижает активность, хотя данный образец

Таблица 3. Значения дисперсности нанесенной платины Pt-катализаторов. Состав платиновых центров

Образец	Дисперсность Pt, %	Количество поверхностной Pt _{пов.} , мкмоль/Г _{кат}	
		Pt ^σ	Pt ⁰
Pt/Al	65	4.78	3.55
PtSn/Al	92	10.44	2.26
Pt/Sn/Al	92	9.25	3.96
Sn/Pt/Al	82	6.56	4.37
PtSn0.5Zr/Al	89	10.66	1.66
Pt/Sn0.5Zr/Al	91	10.46	2.61
Pt/Sn1.0Zr/Al	69	4.60	4.60

Таблица 4. Результаты каталитических испытаний образцов Pt-катализаторов в риформинге *n*-гептана*

Катализатор	УП _{ср} , Г _{толуол} ⁻¹ Г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹	<i>S</i>	<i>E</i> _а , кДж/моль	<i>K</i> _д (при 520°C)	<i>K</i> _{эф}
Pt/Al	2.53	0.58	98	0.78	1.14
PtSn/Al	2.80	0.60	110	—	—
Pt/Sn/Al	2.75	0.55	130	0.81	1.22
Sn/Pt/Al	2.59	0.48	101	—	—
PtSn0.5Zr/Al	2.91	0.59	103	—	—
Pt/Sn0.5Zr/Al	2.84	0.57	116	0.86	1.39
Pt/Sn1.0Zr/Al	2.31	0.62	104	—	—

* Давление 1.0 МПа; температуры, °С: 460, 480, 500, 520; соотношение H₂ : C_{*n*-7} = 5 (моль/моль).

показывает максимальную селективность по ароматическим углеводородам при снижении степени превращения сырья. Катализатор Pt/Sn1.0Zr/Al₂O₃ с повышенным содержанием циркония имеет самые низкие показатели гидронолитической способности и способности катализировать реакции гидрокрекинга. Можно предположить, что цирконий значительно подавляет кислотную функцию катализатора в данном случае. Вероятно, с введением 1.0 мас. % Zr значительно снижается концентрация сильных льюисовских кислотных центров, которые отвечают за протекание реакций гидронолиза и гидрокрекинга. Рост концентрации слабых льюисовских кислотных центров приводит к интенсификации реакции изомеризации [14], снижению активности в реакции ароматизации *n*-алканов, что и наблюдается для образца Pt/Sn1.0Zr/Al₂O₃.

Для цирконийсодержащих образцов обнаружено заметное снижение энергии активации реакции ароматизации (табл. 4). Так, для образца Pt/Sn/Al₂O₃ энергия активации составляет 130 кДж/моль, а для Pt/Sn0.5Zr/Al₂O₃ — 116 кДж/моль. Столь существенное отличие кинетических параметров реакции свидетельствует о возможности изменения природы переходного комплекса на поверхности катализатора в результате изменения состояния платины.

Таким образом, влияние циркония на каталитические свойства Pt–Sn/Al₂O₃-систем при риформинге *n*-гептана может быть обусловлено воздействием как на металлическую, так и кислотную функции катализаторов.

Известно, что цирконий влияет на кислотные свойства катализаторов, снижая силу льюисовских кислотных центров [13, 16], в результате реакции гидрокрекинга, которые требуют присут-

ствия сильных кислотных центров, подавляются, а реакции изомеризации, протекающие на более слабых центрах, преобладают. Так, например, в работе [16] было установлено, что с ростом содержания диоксида циркония в алюмоплатиновом катализаторе с 0.5 до 7.0 мас. % конверсия *n*-пентана снижается с 59.7 до 48.9%. При оптимальном содержании ZrO₂ (0.5 мас. %) выход аренов в совместном превращении метана и *n*-пентана увеличивается по сравнению с немодифицированным образцом с 17.1 до 19.0 мас. %. Дальнейший же рост содержания циркония приводит к снижению выхода ароматических углеводородов до 13.1 мас. %. В этой же работе [16] была обнаружена также закономерность изменения выхода аренов от соотношения льюисовских кислотных центров средней силы типов 2 ($\nu_{CO} = 2190–2193 \text{ см}^{-1}$) и 3 ($\nu_{CO} = 2195–2197 \text{ см}^{-1}$), что может указывать на участие этих центров в реакции ароматизации. В данном случае при сравнении каталитических показателей Pt/Sn0.5Zr/Al₂O₃ и Pt/Sn1.0Zr/Al₂O₃ катализатор с содержанием циркония 0.5 мас. % показывает более высокую эффективность, чем с 1.0 мас. % Zr (табл. 4).

Ранее информация о влиянии циркония на стабильность PtSn-катализатора в реакции ароматизации *n*-гептана в литературе отсутствовала. Согласно [15], цирконий повышает стабильность Pt/Al₂O₃- и PtRe/Al₂O₃-катализаторов риформинга. Из табл. 4 следует, что введение 0.5 мас. % Zr увеличивает стабильность катализатора в превращении *n*-гептана по сравнению с биметаллической Pt/Sn/Al-системой. Константа дезактивации *K*_д для Pt/Sn/Al-катализатора составляет 0.81, а для Pt/Sn0.5Zr/Al₂O₃ — 0.86. Более высокая ста-

бильность катализатора, модифицированного цирконием, может быть связана как со снижением кислотности катализатора при введении циркония (следствием чего является замедление скорости закоксовывания катализатора), так и с повышением доли заряженных форм платины в Pt/Sn_{0.5}Zr/Al-катализаторе (что свидетельствует о влиянии циркония на состояние платины путем снижения интенсивности реакций, идущих через прочносвязанные переходные состояния (крекинг, коксообразование)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические свойства биметаллических платиноооловянных систем определяются порядком введения соединений-предшественников платины и олова. Олово снижает общую кислотность оксида алюминия, блокируя сильные кислотные центры, ответственные за гидрогенолиз, при этом усиливается изомеризирующая способность катализатора. При приготовлении катализатора Pt/Sn/Al₂O₃, в случае, когда олово вводится первым, а затем платина, олово сильнее взаимодействует с хлорированным оксидом алюминия и в большей степени проявляет описанное воздействие на свойства готового катализатора. При восстановлении Sn/Pt/Al₂O₃-катализатора, возможно, что часть олова переходит в металлическое состояние и при этом, скорее всего, изменяется соотношение кислотных центров средней силы в катализаторе. Это, в свою очередь, вызывает усиление реакций гидрокрекинга и снижение селективностей по изомерам и ароматическим углеводородам.

В случае использования биметаллических платиноооловянных систем оптимальным способом приготовления является совместная пропитка соединениями-предшественниками платины и олова. При данном способе нанесения платина и олово не полностью восстанавливаются до металлического состояния, Pt-центры характеризуются высокой дисперсностью (92%) и проявляют высокую активность и селективность в реакции ароматизации *n*-гептана.

Результатом введения 0.5 мас. % Zr в алюмоплатиноооловянные катализаторы является увеличение показателей выхода риформата, активности, селективности и стабильности. Цирконий в составе катализаторов риформинга способствует повышению стабильности Pt/Sn/Al-систем, вероятно, в результате снижения кислотности и скорости образования кокса на катализаторе.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность создания триметаллических катализаторов риформинга бензина типа Pt-Sn-Zr/Al₂O₃ с более высокой эффективностью, чем традиционные Pt-Sn/Al₂O₃-катализаторы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Физико-химические исследования исходных материалов и опытных образцов проведены с использованием приборной базы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (Омск).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4, этап 2 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. RU 2560152C1, 2014.
2. Пат. RU (11) 2594482(13) C1, 2016.
3. *Passos F.B., Aranda D.A.G., Schmal M.* // J. Catal. 1998. V. 178. P. 478.
4. *Carvalho L.S., Conceição K.C.S., Mazzieri V.A., Reyes P., Pieck C.L., do Carmo Rangel M.* // Appl. Catal. A. Gen. 2012. V. 419–420. P. 156.
5. *Mazzieri V.A., Grau J.M., Vera C.R., Yori J.C., Parera J.M., Pieck C.L.* // Appl. Catal. A. Gen. 2005. V. 296. P. 216.
6. *Carvalho L.S., Pieck C.L., Rangel M.C., F'goli N.S., Grau J.M., Reyes P., Parera J.M.* // Appl. Catal. A. Gen. 2004. V. 269. P. 91.
7. *Carnevillier C., Epron F., Marecot P.* // Appl. Catal. A. Gen. 2004. V. 275. P. 25.
8. *Borgna A., Garetto T.F., Apestegu'ia C.R.* // Appl. Catal. A. Gen. 2000. V. 197. P. 11.
9. *Antos G.J., Aitani A.M.* Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2004. 602 p.
10. *Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M.V.M., Fierro J.L.G.* // Appl. Catal. B. Environ. 2009. V. 89. P. 149.
11. *Kim M.-Y., Park S., Seo G., Song K.-S.* // Catalysts. 2013. V. 3. P. 88.
12. *Hoang D.L., Farrage S.A.F., Radnik J., Pohl M.M., Schneider M., Lieske H., Martin A.* // Appl. Catal. A. Gen. 2007. V. 333. P. 67.
13. *Long L.-L., Xia K., Lang W.-Z., Shen L.-L., Yang Q., Yan X., Guo Y.-J.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 51. P. 271.
14. *Cui Q., Zhou Y., Wei Q., Yu G., Zhu L.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 439.
15. *Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 587.
16. *Виниченко Н.В., Голинский Д.В., Затолокина Е.В., Паукитис Е.А., Муромцев И.В., Гуляева Т.И., Белый А.С.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 264.
17. *Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatolokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 53. № 1. P. 183.
18. *Островский Н.М., Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Дулякин В.К.* // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 10. С. 13.
19. *Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter J.* // J. Catal. 1983. V. 81. № 1. P. 8.
20. *Jumas J.-C., Sougrati M.T., Olivier-Fourcade J., Jahel A., Avenier P., Lacombe S.* // Hyperfine Interactions. 2013. V. 217. № 1–3. P. 137.
21. *Lieske H., Volter J.* // J. Catal. 1984. V. 90. № 1. P. 46.
22. *Cholley T.* These de Doctorat, Universite Paris 6, Paris, 1997.