

Влияние условий синтеза суперкислотных WO_x/ZrO_2 -систем на их каталитические свойства в реакции изомеризации *n*-гексана

В.В. Брей^а, Н.Н. Левчук^б, А.В. Мележик^а, К.И. Патрляк^б

^а*Институт химии поверхности НАН Украины,*

Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 264-04-46;

^б*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,*

Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Изучено влияние условий синтеза WO_x/ZrO_2 систем методами пропитки и соосаждения, а также допирования таких систем оксидами кремния, алюминия, ниобия на их каталитические свойства в реакции изомеризации *n*-гексана. По усовершенствованной методике соосаждения получены суперкислотные образцы, проявляющие высокую активность в изомеризации *n*-гексана: выход разветвленных изомеров при 500–520 К составляет 65–70 % при селективности по *i*-C₆ 70–94 % и конверсии *n*-гексана на уровне 80 %, содержание наиболее ценного продукта – 2,2-диметилбутана – в продуктах изомеризации 17–21 % (мас.). Промотирование WO_x/ZrO_2 систем оксидами алюминия, кремния и ниобия снижает их изомеризирующую активность.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу стабильных твердых суперкислот [1–7], поскольку их применение в каталитических процессах нефтепереработки и органического синтеза позволяет значительно снизить температуру реакций и повысить выход целевых продуктов. К таким процессам, в частности, относится изомеризация линейных C₅–C₆-алканов. Получаемые разветвленные изомеры используются в качестве высокооктановых компонентов моторного топлива. Для реализации этого процесса необходимы сильнокислотные бифункциональные катализаторы, содержащие в качестве дегидрирующе-гидрирующих компонентов платину или палладий. В последние годы вместо экологически неблагоприятного катализатора на основе хлорированного оксида алюминия находят применение цеолитные катализаторы [8, 9]. Катализаторы на основе морденита работают при достаточно высокой температуре (550–570 К) [9], что снижает выход разветвленных изомеров по термодинамическим причинам.

Реакции изомеризации C₄–C₇-алканов используют для тестирования суперкислотных катализаторов. К суперкислотам, как правило, относят соединения, обладающие более высокой кислотностью, чем 100 %-я серная кислота ($H_0 < -11,93$) [10]. Известное число типов твердых суперкислот довольно ограничено. В их число входят: гетерополивольфраматы типа Cs_{1,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ ($H_0 < -13$); системы AlCl₃-CuCl₂ и AlCl₃-CuSO₄ ($-13,75 \geq H_0 > -14,52$); SbF₅/Al₂O₃ ($-13,16 \geq H_0 > -13,75$) и SbF₅/SiO₂-Al₂O₃ ($-13,75 \geq H_0 > -14,52$); сульфатированные оксиды титана ($-14,52 \geq H_0 > -16,04$) и циркония ($-16,04 \geq H_0 > -16,12$); вольфраматсодержащий диоксид циркония WO_x/ZrO₂ ($H_0 \leq -14,52$) [1, 2, 10].

Сульфатированный диоксид циркония характеризуется наиболее сильными кислотными центрами в ряду известных твердых суперкислот и проявляет высокую активность в изомеризации парафинов [11, 12]. Однако образцы SO₄/ZrO₂ дезактивируются вследствие потери серы в восстановительных условиях процесса изомеризации. Тем не менее катализатор на основе сульфатированного диоксида циркония, допированного ионами железа и марганца, испытывают в пилотных условиях в процессе изомеризации *n*-бутана [8]. Диоксид циркония с нанесенной вольфраматной фазой (WO_x/ZrO₂) является менее кислым по сравнению с SO₄/ZrO₂, однако он сохраняет каталитические свойства в восстановительной атмосфере при высокой температуре. Несколько лет назад фирмой “Mobil Oil” запатентован ряд катализаторов на основе WO_x/ZrO₂ для процессов дециклизации циклогексана, изомеризации *n*-парафинов, гидрирования бензола, алкилирования толуола метанолом, олигомеризации олефинов, алкилирования ароматических соединений алкенами, каталитического восстановления NO_x, а также для удаления соединений серы и азота из сырой нефти [13]. Обычный метод получения катализаторов на основе WO_x/ZrO₂ включает стадии пропитки осажденного и высушенного гидроксида циркония раствором метавольфрамата аммония, высушивание, прокаливание при 870–1170 К, восстановление водородом при 570–670 К [3–6, 13]. Смешанные гидроксиды вольфрама и циркония получают также путем их соосаждения аммиаком из раствора, содержащего оксихлорид циркония и метавольфрамат аммония.

Установлено, что полученные системы проявляют каталитические свойства лишь при наличии тетра-

гональной фазы ZrO_2 и определенного размера вольфраматных кластеров на поверхности ZrO_2 [7]. Показано также, что промотирование систем SO_4/ZrO_2 некоторыми оксидами, в частности кремнеземом [12], существенно повышает стабильность образцов и их активность. Для вольфраматсодержащего диоксида циркония подобный эффект исследован недостаточно.

Целью настоящей работы являлись сопоставление известных методик синтеза вольфраматсодержащего диоксида циркония и разработка хорошо воспроизводимой методики синтеза высокоактивного катализатора изомеризации *n*-гексана, а также исследование влияния промотирующих добавок оксидов кремния, алюминия и ниобия на активность полученных катализаторов в реакциях крекинга кумола и изомеризации *n*-гексана.

Методы эксперимента

Синтез катализаторов

Образцы цирконий-вольфраматных катализаторов были получены как пропиткой гидроксида циркония раствором метавольфрамата аммония, так и соосаждением из растворов хлористого цирконила и метавольфрамата аммония.

Пропитка гидроксида циркония. К водному раствору оксихлорида циркония постепенно добавляли раствор аммиака до pH 9–10. Осадок гидроксида циркония промывали водой до отсутствия хлорид-иона в промышленных водах и высушивали вначале при 370 К в течение 8 ч, затем 1,5 ч при 410 К. Полученный продукт пропитывали раствором метавольфрамата аммония, высушивали и прокаливали в муфельной печи при 1070 К в течение 3 ч. Содержание WO_3 в прокаленных образцах составляло 16–19 % (мас.).

Образцы WO_3/ZrO_2 с добавками высокодисперсных оксидов кремния и алюминия. Высушенный гидроксид циркония, полученный, как описано выше, тщательно растирали в ступке с высокодисперсным пирогенным оксидом алюминия ($140 \text{ м}^2/\text{г}$) и водой ($(WO_3/ZrO_2):Al_2O_3 = 4:1$ мас.). Полученную пасту экструдировали, а экструдат высушивали 8 ч при 370 К и дополнительно в течение 1,5 ч при 410 К, пропитывали раствором метавольфрамата аммония, снова высушивали при 370 К и прокаливали при 1070 К. Подобным образом были синтезированы образцы с добавкой аэросила ($300 \text{ м}^2/\text{г}$, $(WO_3/ZrO_2):SiO_2 = 3:1$ мас.).

Совместное осаждение в водном растворе. Водный раствор оксихлорида циркония, содержащий добавку метавольфрамата аммония, кипятили с обратным холодильником при медленном введении аммиака методом "возникающего реагента". После охлаждения растворы подщелачивали добавлением раствора аммиака до pH 9,2–9,6, при этом происходило гелеобразование. Осадки тщательно промывали водой и во влажном виде экструдировали через отверстие диаметром

2 мм. Экструдат высушивали в сушильном шкафу, затем нагревали в муфельной печи до 1070 К и выдерживали при этой температуре в воздушной атмосфере в течение 3 ч. Массовое содержание WO_3 в полученных катализаторах составляло 19 %, удельная поверхность – 40–55 $\text{м}^2/\text{г}$.

Образцы с добавкой оксида ниобия готовили по следующей методике: к исходному раствору оксихлорида циркония прибавляли раствор пероксидного комплекса ниобия, полученный взаимодействием осажденного гидроксида ниобия с пероксидом водорода в азотнокислом растворе. Смесь нагревали до разложения пероксидных групп, добавляли раствор метавольфрамата аммония, кипятили 1 ч с обратным холодильником, нейтрализовывали аммиаком до pH 9 и далее гель обрабатывали как описано выше. Приготовленный катализатор после прокаливания характеризовался следующим массовым составом, %: $ZrO_2 = 74,8$; $WO_3 = 17,1$; $Nb_2O_5 = 8,1$.

Промотирование платиной. Образцы катализаторов, которые тестировались в реакции изомеризации *n*-гексана, были промотированы платиной, для чего после прокаливания при 1070 К их пропитывали водным раствором H_2PtCl_6 . Концентрацию последнего рассчитывали так, чтобы объем раствора был близок к общему объему пор образца, а содержание Pt в катализаторе при этом составляло 0,5 % (мас.). Пропитанные образцы высушивали в сушильном шкафу при 380 К и дополнительно в течение 3 ч при 600 К на воздухе. Непосредственно перед испытанием в реакции изомеризации *n*-гексана платинированные катализаторы восстанавливали при 620–670 К в потоке водорода в течение 4 ч.

Методы изучения синтезированных образцов

Дифрактограммы образцов регистрировали с использованием дифрактометра ДРОН-УМ1 (излучение CoK_{α}). Удельную поверхность измеряли стандартным методом низкотемпературной десорбции аргона.

UV-Vis-спектры коэффициента отражения порошкообразных образцов снимали на спектрофотометре Spесord M-40. Относительный коэффициент отражения R был измерен с использованием MgO как эталона, $R = R_{\text{образца}}/R_{MgO}$.

Для определения суммарной концентрации кислотных центров к навеске образца (300–400 мг) прибавляли 1 мл 0,1 М раствора *n*- или *трет*-бутиламина в тщательно очищенном и высушенном толуоле. После 20-минутного перемешивания отбирали пробу раствора и путем титрования 0,05 М соляной кислотой из микробюретки определяли содержание амина в растворе. По разности концентраций рассчитывали количество адсорбированного амина. Кислотные характеристики определяли также по величинам адсорбции аммиака при различных температурах вакуумирования образцов, а также методом термопрограммированной десорбции аммиака с использованием масс-спектрометра МИ-1201 в качестве анализатора.

Оценка каталитической активности образцов в реакции крекинга кумола была выполнена с использованием метода термодесорбционной масс-спектрометрии. Перед адсорбцией кумола образцы вакуумировали при 620 К.

Активность и селективность катализаторов изучали в изомеризации *n*-гексана в проточном реакторе. Образцы объемом 4 см³ в виде гранул (0,5–1,0 мм) или червеобразных частиц диаметром 0,8–1,0 мм помещали в изотермическую зону реактора и активировали 4 ч при 670 К в потоке водорода. Затем реактор выводили на рабочее давление (3 МПа) и требуемую температуру в пределах 500–540 К, после чего в него подавали смесь водорода с *n*-гексаном (H₂:*n*-C₆H₁₄=1:1, объемная скорость 1 ч⁻¹). Пробы продуктов для анализа отбирали с интервалом 1 ч. Образцы сохраняли стабильную активность в течение всего эксперимента длительностью 6 ч. Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе "Хром-4" с применением пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки длиной 50 м при диаметре 0,25 мм с использованием динонилфталата в качестве неподвижной фазы.

Результаты и их обсуждение

При тестировании полученных по известным методам [13] образцов WO₃/ZrO₂ в реакции изомеризации *n*-гексана мы пришли к выводу, что опубликованные результаты труднопроизводимы. При использовании метода пропитки активность получаемого катализатора зависит от таких экспериментальных факторов, как условия осаждения, высушивания гидроксида циркония, концентрации пропиточного раствора. Методы совместного осаждения лучше воспроизводимы. Так, на катализаторах, полученных нами методом пропитки, конверсия *n*-гексана составляла 4 % при 470 К и 14 % при 520 К. Введение операции гранулирования с целью создания макропористости приводит к повышению конверсии до 10 % (470 К) и 45 % (520 К), что ниже патентных данных [13].

Для получения активных цирконий-вольфраматных катализаторов мы модифицировали принятый метод соосаждения гидроксидов циркония и вольфрама. Известно, что вольфрам образует гетерополиосоединения со множеством элементов, включая цирконий. Мы предположили, что выдерживание смешанных цирконий-вольфраматных растворов при повышенной температуре должно привести к образованию частиц с полигетероцирконий-вольфраматной структурой. Чтобы регулировать степень гидролиза, мы варьировали время кипячения образцов от 1 до 13 ч и pH раствора в процессе старения образцов от 1,0 до 7,9. Далее в тексте полученные таким образом платинированные 4 образца с последовательно увеличивающейся степенью гидролиза обозначены как WZrPt-1, WZrPt-2, WZrPt-3 и WZrPt-4.

Как видно из дифрактограмм (рис. 1), гидроокись циркония без добавок W или Nb после прокаливании при 1070 К образует почти чистую моноклинную фазу ZrO₂ (наиболее интенсивные пики 2θ = 32,9 и 36,8°).

Введение WO₃ в ZrO₂ приводит к образованию преимущественно тетрагональной фазы (наиболее интенсивный пик при 2θ = 35,3°). Это согласуется с известными данными [3], в соответствии с которыми введение вольфраматных групп стабилизирует метастабильную при этих температурах тетрагональную фазу диоксида циркония. При этом наблюдается значительно меньшее снижение удельной поверхности образцов в процессе их термообработки, чем в случае гидроксида циркония без добавок. Пики, соответствующие моноклинной фазе, полностью отсутствуют на рентгенограммах Nb-содержащих образцов. По-видимому, пятиокись ниобия стабилизирует тетрагональную фазу ZrO₂ более эффективно, чем WO₃.

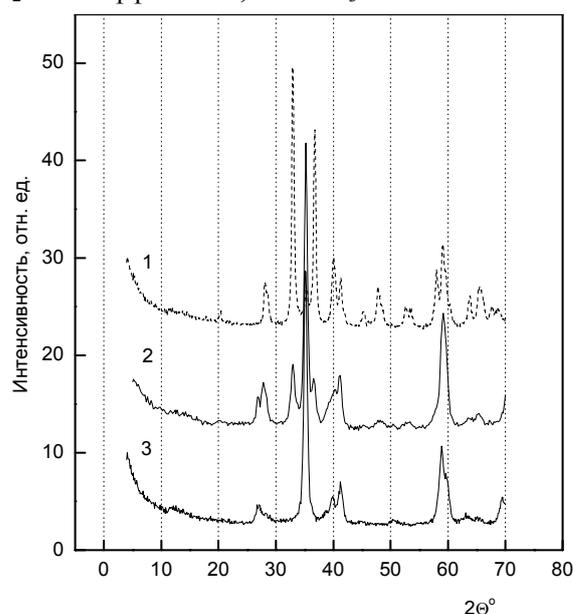


Рис. 1. Дифрактограммы (CoK_α) ZrO₂ (1), WO₃/ZrO₂ (2) и WO₃-Nb₂O₅/ZrO₂ (3)

Спектральные зависимости коэффициента отражения ряда порошкообразных образцов WO₃/ZrO₂ были пересчитаны для значения $[h\nu \cdot (1-R) \cdot 2/2R]^{1/2}$ (рис. 2). Для оксидных полупроводников данная функция является приблизительно линейной на длинноволновом крае полосы поглощения, и пересечение экстраполированного линейного участка такой зависимости с осью абсцисс позволяет определить ширину запрещенной зоны. Для кластеров WO₃ ширина последней уменьшается с увеличением размера кластера [7]. Полученные нами зависимости подобны приведенным в работе [7]. Перегибы в длинноволновой области указывают на присутствие кристаллитов WO₃. Слабые пики в диапазоне 2θ от 27,0 до 28,4° на дифрактограммах (рис. 1) могут быть отнесены к моноклинной фазе WO₃, наиболее интенсивные пики которого расположены при 2θ, равных 27,0; 27,5; 28,4; и 39,9° (пересчитано для излучения CoK_α). Таким образом, высокотемпературная обработка образцов приводит к разделению первоначально гомогенной гидроксидной структуры образцов на фазы ZrO₂ и WO₃.

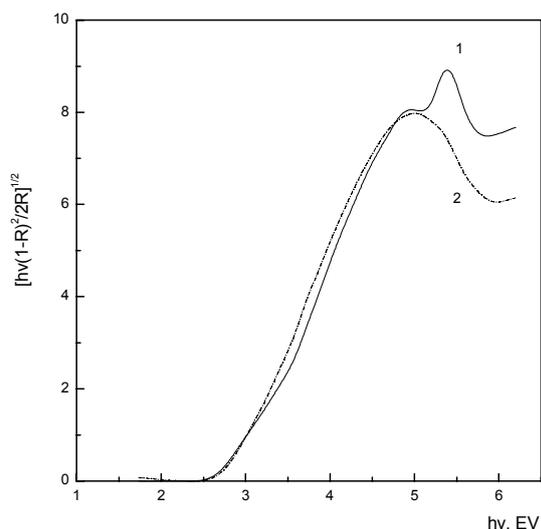


Рис. 2. УФ-спектры отражения образцов WO_3/ZrO_2 (1) и $WO_3-Nb_2O_5/ZrO_2$ (2)

Гравиметрические кривые термодесорбции аммиака с поверхности образцов позволяют оценить концентрацию кислотных центров (рис. 3). Восстановление промотированного платиной образца WO_x/ZrO_2 в токе водорода в течение 4 ч при 670 К приводит к небольшому увеличению содержания прочно удерживаемого аммиака, десорбирующегося при температуре выше 420 К. Эта концентрация составляет 0,16 ммоль/г по сравнению с 0,12 ммоль/г для невосстановленного образца WO_3/ZrO_2 . Концентрации кислотных центров для обоих образцов, определенные по обратному титрованию адсорбированного из толуольных растворов *n*-бутиламина, составляют 0,13 ммоль/г. В случае использования *трет*-бутиламина найденные концентрации кислотных центров для всех образцов примерно на 20 % ниже, чем определенные по *n*-бутиламину. Поскольку основность этих пробных молекул близка, наблюдаемые отличия в суммарной кислотности следует объяснять различной доступностью кислотных центров для молекул аммиака, *n*-бутиламина и *трет*-бутиламина.

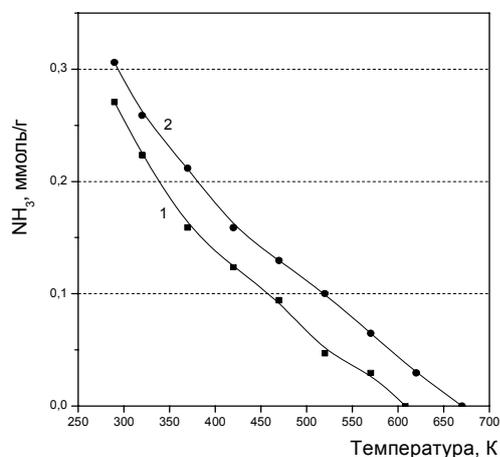


Рис. 3. Гравиметрические кривые термодесорбции аммиака для WO_3/ZrO_2 (1) и WO_x/ZrO_2-Pt (2)

В восстановленном образце $WO_x/ZrO_2(Pt)$ содержание центров, более кислых, чем в Н-мордените (десорбция аммиака при температуре выше 600 К), составляет 0,035 ммоль/г (рис. 3). Применение индикаторов Гаммета для оценки кислотности вольфраматсодержащего ZrO_2 затрудняется тем, что после прокаливания при 1070 К образцы становятся желтыми, а после восстановления – черно-синими. Мы попытались оценить концентрацию кислотных центров, измеряя количество индикатора – 4-нитротолуола (4-НТ) ($pK_a = -11,38$), адсорбирующегося на образце катализатора из толуольного раствора. Концентрации 4-НТ определяли фотометрическим методом. Было найдено, что на образце WO_3/ZrO_2 адсорбировалось 0,028 ммоль 4-НТ/г катализатора, тогда как на $WO_x/ZrO_2(Pt)$ – только 0,004 ммоль/г. Последнее значение близко к содержанию кислотных центров, активных в изомеризации *n*-пентана, которое рассчитывали по отравлению WO_x/ZrO_2 -катализатора 2,6-диметилпиридином [4]. Можно предположить, что повышенная адсорбция 4-НТ на образце WO_3/ZrO_2 вызвана образованием поверхностных комплексов с переносом заряда.

В спектрах термопрограммированной (ТПР) десорбции аммиака для образцов WO_3/ZrO_2 и $WO_x/ZrO_2(Pt)$ наблюдается один максимум Н-связанного NH_3 при 380 К. Прочно связанные на В-центрах поверхности формы аммиака регистрируются в виде сильно затянутого высокотемпературного фронта этого пика, а не как второй четко выраженный пик, характерный для цеолитов. Это указывает на сильную неоднородность кислотных центров.

Синтезированные образцы как WO_3/ZrO_2 , так и WO_x/ZrO_2 проявляли высокую активность в реакции крекинга кумола, которая часто используется для тестирования катализаторов на силу В-центров. ТПР-спектры образования бензола из кумола, адсорбированного на предварительно вакуумированных при 620 К образцах, приведены на рис. 4. О протекании крекинга судили по превышению интенсивности тока молекулярного иона бензола (78 а.е.м.) по сравнению с током осколочного иона кумола $C_6H_5^+$ (77 а.е.м.). Как видно из рис. 4, тестируемые образцы катализируют дезалкилирование кумола при температуре, превышающей 420 К. Для более кислого сульфатированного диоксида циркония пик бензола наблюдается при 370–400 К, а для менее кислого Н-морденита – при 440–460 К [12]. Наличие платины в образцах практически не влияло на крекинг.

В отличие от SO_4/ZrO_2 образцы WO_x/ZrO_2 сохраняли активность после длительного хранения на воздухе. Восстановленный образец $WO_x/ZrO_2(Pt)$ более интенсивно крекирует кумол по сравнению с WO_3/ZrO_2 (рис.4). Наибольшую активность обнаруживает вольфраматсодержащий ZrO_2 , промотированный Nb_2O_5 . Введение высокодисперсного оксида алюминия в систему WO_3/ZrO_2 приводит к снижению каталитической активности.

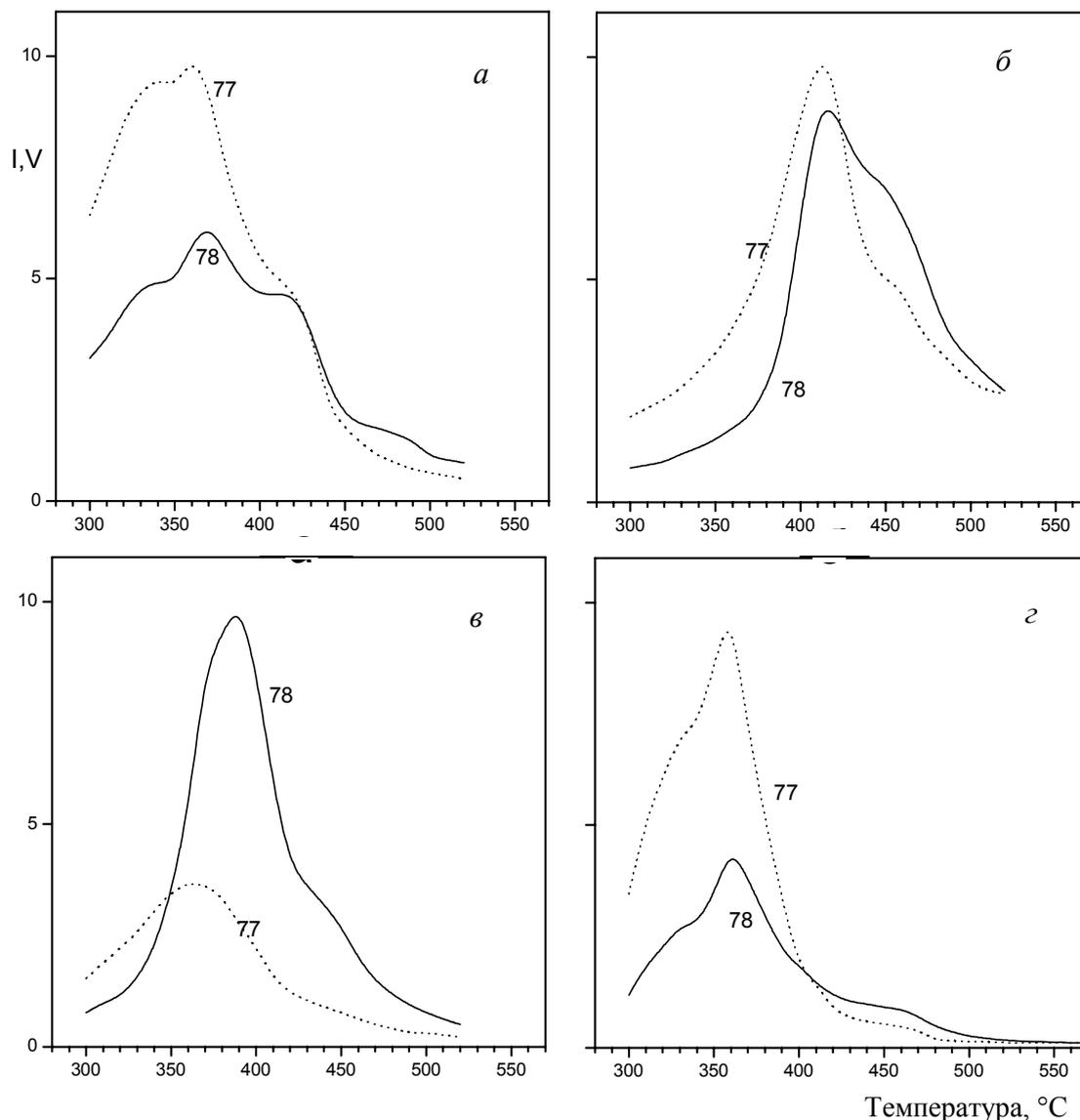


Рис. 4. ТПР-спектры образования бензола из кумола на образцах WO_3/ZrO_2 (а), WO_x/ZrO_2-Pt (б), $WO_x-Nb_2O_5/ZrO_2-Pt$ (в) и $WO_x-Al_2O_3/ZrO_2-Pt$ (г)

Следует, однако, отметить, что не наблюдается прямой корреляции между активностью образцов WO_x/ZrO_2 в реакциях крекинга кумола и изомеризации *n*-гексана, как это имело место в случае с SO_4/ZrO_2 [12].

Полученные по разработанной методике образцы $WZrPt$ проявляют высокую активность в изомеризации *n*-гексана (таблица). В продуктах реакции присутствуют преимущественно 2-метилпентан, 3-метилпентан и 2,2-диметилбутан с примесями продуктов крекинга (C_1-C_5) и конденсации (C_6+). Выход разветвленных изомеров при 500–520 К для предварительно активированных в токе водорода образцов $WZrPt-3$ и $WZrPt-4$ находится в интервале 65–70 % при селективности по *i*- C_6 70–94 % и конверсии *n*-гексана на уровне 80 %. Эти результаты близки к патентным данным [13]. Подобные показатели наблюдаются для палладированного *N*-морденита при 550–570 К [9] и для $ZrO_2/SO_4/Pt$

при 500–520 К [12]. Однако для катализаторов $WZrPt$ отмечается более высокое содержание наиболее ценного продукта – 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ/ $\Sigma i-C_6=17-21$ % мас.).

Введение высокодисперсных оксидов кремния и особенно алюминия в состав катализаторов резко снижало выход изомеров *n*-гексана. Основным продуктом являлся бензол с примесью других ароматических углеводородов. Это указывает на то, что системы $WO_x/ZrO_2-Al_2O_3(SiO_2)(Pt)$ катализируют преимущественно процессы дегидрироциклизации *n*-гексана.

Введение ниобия приводит к уменьшению конверсии *n*-гексана и выхода 2,2-диметилбутана, однако селективность по *i*- C_6 остается высокой.

Принято считать, что суперкислотные центры в виде кластеров *N*-вольфраматных бронз $(WO_3)_m(W^{6-n}O_3)$ (*n* H^+) возникают при восстановлении водородом фазы

WO₃ на поверхности ZrO₂ [7]. При этом каталитически активными являются кластеры определенного размера, для образования которых требуется термообработка образцов смешанных оксидов циркония и вольфрама при 970–1170 К. Известно, что вольфраматные бронзы характеризуются высокой электронной проводимостью. Можно предположить, что роль тетрагональной фазы ZrO₂ заключается в акцептировании электронов фазы WO_x, вследствие чего ослабляется кулоновское притяжение протонов к вольфраматному кластеру и усиливаются кислотные свойства таких центров. Также можно предположить, что проводящая фаза вольфраматных бронз могла бы выполнять функцию дегидрирования-гидрирования углеводородов, которую обеспечивают платина или палладий в бифункциональных катализаторах изомеризации *n*-алканов. Однако, как показывает эксперимент (таблица), исключение платины из состава полученных образцов приводит к значительному снижению конверсии *n*-гексана.

Невосстановленные WO₃/ZrO₂-образцы также характеризуются сильнокислотными центрами Бренсте-

да с $H_0 \leq -14,52$ [2]. Причину их образования можно объяснить на основании правила Танабе для двухкомпонентных оксидных систем [10], если полагать, что основной фазой является WO₃. Расчет по этому правилу дает большой отрицательный заряд (–3) для системы WO₃-ZrO₂, который компенсируется протонами.

Заключение

Тестирование суперкислотных образцов WO_x/ZrO₂, полученных методами пропитки и соосаждения, показало, что соосажденные катализаторы являются более активными в реакции изомеризации *n*-гексана. Полученные по разработанной методике WO_x/ZrO₂(Pt)-катализаторы проявляют высокую активность в изомеризации *n*-гексана при 500–520 К (конверсия гексана – 80–85 %, выход изомеров – 65–70 %, селективность по *i*-C₆ – 70–94 %). Модифицирование катализаторов высокодисперсными оксидами алюминия и кремния приводит к снижению их активности.

Активность и селективность катализаторов на основе вольфрамат-содержащего диоксида циркония (0,5% Pt) в реакции изомеризации *n*-гексана. Активация в водороде (670 К, 4 ч). Объемная скорость подачи *n*-гексана: 1 ч⁻¹; P=3,0 МПа; H₂:C₆H₁₄=1:1

Катализатор	Т, К	Конверсия <i>n</i> -гексана, %	Селективность по Σ <i>i</i> -C ₆ , % (мас.)	Содержание 2,2-ДМБ в Σ <i>i</i> -C ₆ , % (мас.)	Состав продуктов реакции, %(масс.)								
					Пропан	<i>i</i> -бутан	<i>n</i> -бутан	<i>i</i> -пентан	<i>n</i> -пентан	2,2-диметил-бутан (ДМБ)	2-метилпентан	3-метилпентан	>C ₆
WZrPt-1	500	72,7	97,4	12,9	0	0,1	0,1	0,6	0,2	9,1	37,7	23,9	0,9
	540	81,9	67,8	21,1	0,6	4,2	2,3	11,9	6,2	11,7	26,4	17,4	1,1
WZrPt-2	520	77,5	93,1	19,6	0	1,0	0,2	2,6	1,2	14,1	36,9	21,2	0,4
	540	81,0	73,1	16,6	0,9	6,4	2,2	7,9	3,5	9,8	30,1	19,3	1,0
WZrPt-3 без восстановления	500	58,2	98,2	4,1	0	0	0	0,2	0,2	2,4	35,5	19,3	0,6
	520	66,7	97,9	5,3	0	0	0	0,1	0,1	3,4	38,8	23,0	1,2
	540	71,4	98,5	15,6	0	0	0	0,2	0,2	10,9	37,5	21,9	0,7
WZrPt-3	520	81,1	93,8	21,5	0	0,4	0,2	2,7	1,0	16,3	39,0	20,8	0,6
	540	78,8	87,9	16,0	0	0,9	0,5	5,2	2,2	10,9	36,1	21,3	0,6
WZrPt-4	500	79,8	96,3	18,7	0	0,2	0,1	1,2	0,5	14,4	40,6	21,9	0,7
	520	80,8	88,4	16,8	0,5	2,2	0,8	3,7	1,4	12,0	39,0	20,5	0,8
	540	86,8	69,0	20,3	0,6	6,1	3,0	12,4	4,4	12,1	29,7	18,1	0,4
WO _x /ZrO ₂ без Pt	500	50,4	88,4	7,4	0,1	1,4	0,3	2,6	0,6	3,3	27,4	13,8	0,9
	520	47,9	87,2	6,5	0,2	1,6	0,3	2,8	0,3	2,7	24,8	14,3	0,9
	540	54,8	89,4	5,1	0,2	1,4	0,3	2,6	0,5	2,5	30,2	16,3	0,8
WO _x /ZrO ₂ -	500	41,9	97,1	3,4	0	0	0	0	0,1	1,4	25,9	13,4	1,1
Nb ₂ O ₅ (Pt)	540	65,1	96,0	11,3	0,1	0,3	0,3	0,9	0,3	7,1	36,6	18,8	0,8

Література

1. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559–614.
2. Hino M., Arata K., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1259–1260.
3. Boyse R.A., Ko E.I., *J. Catal.*, 1997, **171**, 191–207.
4. Santiesteban J.G., Vartuli J.C., Han S., Bastian R.D., Chang C.D., *Ibid.*, **168**, 431–441.
5. Barton D.G., Soled S.L., Iglesia E., *Topics in Catalysis*, 1998, **6**, 87–99.
6. Scheithauer M., Cheung T.-K., Jentoft R.E. et al., *J. Catal.*, 1998, **180**, 1–13.
7. Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D. et al., *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 630–640.
8. Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A*, 1999, **181**, 399–434.
9. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshina Yu.G. et al., *Appl. Catal. A*, 1998, **174**, 187–198.
10. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.
11. Iglesia E., Soled S.L., Kramer G.M., *J. Catal.*, 1993, **144**, 238–253.
12. Патриляк К.И., Брей В.В., Мележик А.В., Левчук Н.Н., *Химия, физика и технология поверхности*, 1999, Вып.3, 18–22.
13. Mobil Oil Corp., US Patent 5,345,026 (1994); 5,382,731 (1995); 5,449,847 (1995); 5,516,954 (1996); 5,563,310 (1996); 5,608,133 (1997).

Поступила в редакцию 17 июля 2000 г.

Вплив умов синтезу суперкислотних WO_x/ZrO_2 -систем на їх каталітичні властивості в реакції ізомеризації *n*-гексану

В.В. Брей^а, М.М. Левчук^б, О.В. Мележик^а, К.І. Патриляк^б

^аІнститут хімії поверхні НАН України,

Україна, 03028 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 264-04-46;

^бІнститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Досліджено вплив умов синтезу систем WO_x/ZrO_2 методами просочування та співосадження, а також допування таких систем оксидами кремнію, алюмінію, ніобію на їх каталітичні властивості в реакції ізомеризації *n*-гексану. За вдосконаленою методикою співосадження одержано суперкислотні зразки, що проявляють високу активність в ізомеризації *n*-гексану: вихід розгалужених ізомерів при 500–520 К становить 65–70 % при селективності по *i*-C₆ 70–94 % та конверсії *n*-гексану на рівні 80 %, вміст найбільш цінного продукту – 2,2-диметилбутану в продуктах ізомеризації становить 17–21 % мас. Промоування систем WO_x/ZrO_2 оксидами алюмінію, кремнію та ніобію зменшує їх ізомеризуючу активність.

Influence of conditions of synthesis of superacidic WO_x/ZrO_2 systems on their catalytic properties in reaction of *n*-hexane isomerization

V.V. Brei^a, M.M. Levchuk^b, O.V. Melezhyk^a, K.I. Patrylak^b

^aInstitute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31, Prospekt Nauky, Kyiv, 03028, Ukraine, Fax: (044) 264-04-46;

^bInstitute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

Influence of conditions of synthesis of WO_x/ZrO_2 systems by methods of impregnation and co-precipitation, as well as influence of doping of this systems with silicon, aluminium, and niobium oxides on their catalytic properties in *n*-hexane isomerization reaction have been investigated. Superacidic samples exhibiting high activity in *n*-hexane of isomerization have been obtained by the improved co-precipitation method. Yield of the branched isomers at 500–520 K amounts to 65–70 %, the selectivity for *i*-C₆ - to 70–94 %, the conversion of *n*-hexane being at level of 80 %. The content of 2,2-dimethylbutane, the most valuable isomerization product, is equal to 17–21 wt %. Promoting of WO_x/ZrO_2 systems with aluminium, silicon and niobium oxides reduces their isomerization activity.