



(51) МПК
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 5/22 (2006.01)
C07C 5/13 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012103805/04, 03.02.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.02.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.02.2012

(45) Опубликовано: 27.06.2013 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 7833933 B2, 16.11.2010. RU 2401162 C1, 10.10.2010. US 2004005917 A1, 25.03.2004. US 20070119748 A1, 31.05.2007. US 8067658 B2, 29.11.2011. US 7368626 B2, 06.05.2008. EP 1598411 A1, 23.11.2005. RU 2342189 C1, 27.12.2008.

Адрес для переписки:

660041, г.Красноярск, пр. Свободный, 79,
 ФГАОУ ВПО СФУ, отдел правовой охраны
 и защиты ИС

(72) Автор(ы):

Кузнецов Петр Николаевич (RU),
 Казбанова Анастасия Валериевна (RU),
 Твердохлебов Владимир Павлович (RU),
 Кузнецова Людмила Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 "Сибирский федеральный университет" (RU)

(54) ОКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам изомеризации. Описан катализатор изомеризации легких бензиновых фракций, содержащий вольфрамированный диоксид циркония с добавками платины и оксид алюминия при следующем соотношении компонентов, мас. %: $ZrO_2=65,1-76,3$;

$WO_4^{2-}=23,4-32,1$; $Al_2O_3=0,1-2,6$; $Pt=0,2$,
 получение которого включает осаждение

гидроксида циркония из раствора хлористого цирконила раствором аммиака, отделение и отмывку осадка от хлорид ионов, сушку, нанесение вольфрамат-анионов, сушку и прокаливание с последующим пропитыванием раствором платинохлористоводородной кислоты, сушкой и прокаливанием катализатора. Технический результат - получен катализатор, обладающий высокой каталитической активностью. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



(51) Int. Cl.

B01J 21/06 (2006.01)*B01J 23/30* (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)*B01J 23/42* (2006.01)*B01J 37/03* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*C07C 5/22* (2006.01)*C07C 5/13* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012103805/04, 03.02.2012**(24) Effective date for property rights:
03.02.2012

Priority:

(22) Date of filing: **03.02.2012**(45) Date of publication: **27.06.2013 Bull. 18**

Mail address:

**660041, g.Krasnojarsk, pr. Svobodnyj, 79, FGAOU
VPO SFU, otdel pravovoj okhrany i zashchity IS**

(72) Inventor(s):

**Kuznetsov Petr Nikolaevich (RU),
Kazbanova Anastasija Valerievna (RU),
Tverdokhlebov Vladimir Pavlovich (RU),
Kuznetsova Ljudmila Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Sibirskij
federal'nyj universitet" (RU)****(54) OXIDE CATALYST FOR ISOMERISATION OF LIGHT GASOLINE FRACTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to isomerisation catalysts. Described is a catalyst for isomerisation of light gasoline fractions, which contains tungsten-coated zirconium dioxide with platinum and aluminium oxide additives, with the following ratio of components in wt %: $ZrQ_2=65.1-76.3$; $WO_4^{2-}=23.4-32.1$; $Al_2O_3=0.1-2.6$; $Pt=0.2$,

production of which involves precipitation of zirconium hydroxide from zirconyl chloride solution with ammonia solution, separating and washing the precipitate from chloride ions, drying, depositing tungstate anions, drying and calcining, followed by saturation with chloroplatinic acid solution, drying and calcining the catalyst.

EFFECT: catalyst having high catalytic activity is obtained.

5 cl, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области нефтепереработки и нефтехимии, конкретно к катализатору на основе модифицированного диоксида циркония и к способам его получения. Катализатор используется для процесса изомеризации легких бензиновых фракций, в частности скелетной изомеризации n-гексана и n-гептана.

Изомеризация легких бензинов является одним из наиболее перспективных процессов повышения октанового числа моторных топлив, позволяет из линейных углеводородов C₅-C₈ с низкими октановыми числами (о.ч. 0-62) получать разветвленные изомеры с о.ч. 92-105. Доля процессов изомеризации в России составляет 1,5%, тогда как в США и странах Западной Европы 4-5%. В связи с ужесточением экологических характеристик к моторным топливам, в частности ограничением содержания высокооктановых ароматических углеводородов, рост продуктов изомеризации в товарных топливах в развитых странах планируется увеличить до 15%.

В настоящее время высокооктановые изокомпоненты при производстве высокосортных автобензинов получают путем изомеризации легких бензиновых фракций на платиносодержащих катализаторах на основе цеолитов, хлорированного оксида алюминия и сульфатированного диоксида циркония. Общий недостаток этих катализаторов состоит в том, что они эффективны лишь при изомеризации узкой фракции алканов C₅-C₆ и не позволяют осуществлять селективную изомеризацию алканов с более длинной углеводородной цепью (с наиболее низкими октановыми числами) вследствие интенсификации реакции крекинга.

Для низкотемпературной изомеризации длинноцепных алканов значительное внимание в последние годы привлекают кислотные каталитические системы на основе тетрагонального диоксида циркония, модифицированного вольфраматными группами.

Известен способ приготовления катализаторов [Брей В.В., Левчук Н.Н., Мележик А.В., Патриляк К.И. Влияние условий синтеза суперкислотных WO_x/ZrO₂ систем на их каталитические свойства в реакции изомеризации n-гексана // Катализ и нефтехимия. №5-6 (2000) С.59], содержащих вольфрамированный диоксид циркония, основанный на осаждении компонентов в водном растворе с применением возвратного маточного потока для орошения. Водный раствор хлористого цирконила, содержащего добавку метавольфрамата аммония, кипятят с обратным холодильником при медленном введении аммиака. После охлаждения растворы подщелачивают раствором аммиака до pH 9,2-9,6. Полученный осадок промывают, высушивают и прокаливают. В качестве гидрирующе-дегидрирующего компонента катализатора используют платину, которую наносят из раствора платинохлористоводородной кислоты с последующим прокаливанием при более низкой температуре.

Недостатком этого способа является необходимость дополнительных стадий кипячения, подщелачивания раствора и трудность формирования однородной пористой структуры катализатора в условиях переменного значения pH осаждения осадка.

Известен способ приготовления катализаторов путем введения раствора метавольфрамата аммония на стадии осаждения гидроксида циркония. По способу [Cortes-Jacome M.A., Toledo J.A., Angeles-Chavez C., Aguilar M., Wang J.A. Influence of synthesis methods on tungsten dispersion, structural deformation, and surface acidity in binary WO₃-ZrO₂ system // J. Phys. Chem. B. 109 (2005) P.22730], раствор метавольфрамата аммония смешивают с раствором нитрата циркония и проводят осаждение раствором аммиака при pH 9,5-10. Осадок подвергают старению, сушке и прокаливанию при температуре 800°C.

Недостатком данного способа является низкая удельная поверхности $48 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $0,073 \text{ см}^3/\text{г}$ и активность в реакции изомеризации н-гексана. Так, например, при давлении $0,2 \text{ МПа}$, температуре 260°C , объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} и мольном соотношении водород : сырье, равном $8:1$, степень превращения н-гексана составляет 5% .

Известен способ получения вольфрам - циркониевых катализаторов [Патент US 0119748 A1, C10G 11/00, опубл. 31.05.2007], который основан на приготовлении предшественника гидроксида циркония, из которого на последующих стадиях, включающих нанесение вольфрамат-анионов методом влажной пропитки и термическую активацию, формируют активную оксидную фазу с закрепленными на поверхности модифицирующими анионами.

Недостатком катализатора и способа его получения является низкие показатели каталитической активности в реакции изомеризации н-гептана. Так при температуре реакции $160-180^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи н-гептана $0,6-2,14 \text{ ч}^{-1}$ выход изомеров гептана не превышает 50% .

Наиболее близким по технической сущности является катализатор и способ его получения [з. № WO 95/03262, C07C 5/13, C07C 5/22, опубл. 19.07.1994 г.] представляющий собой вольфрамированный диоксид циркония с добавками платины, содержание вольфрамат-анионов составляет $17,7 \text{ мас.}\%$, Pt $0,5 \text{ мас.}\%$. Катализатор получают путем осаждения гидроксида циркония из водного раствора хлористого цирконила концентрированным раствором гидрата аммиака. Полученный осадок отделяют от маточного раствора, отмывают от хлорид-ионов, сушат, пропитывают раствором, содержащим вольфрамат-анионы, сушат, прокалывают при температуре 825°C в течение 3 часов. Полученный носитель пропитывают раствором платинохлористоводородной кислоты. Катализатор затем прокалывают в токе воздуха при 300°C 2 часа.

К недостаткам катализатора и способа его получения относятся низкая величина удельной поверхности катализатора ($50 \text{ м}^2/\text{г}$) и низкая активность в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана. Так, например при изомеризации н-гептана в токе водорода при атмосферном давлении, температуре 170°C , объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном соотношении водород : н-гептан, равном $3:1$, выход изомеров гептана составляет $30,2\%$.

Низкая активность и селективность могут быть связаны с неоднородной пористой структурой диоксида из-за ее формирования при переменном значении pH, изменяющимся в процессе осаждения от $1,5$ до $9,0$, и с составом катализатора. В начальный период осаждение происходит в среде с низким значением pH ($1,5-2,0$), в которой, как показано в [Гаврилов В.Ю. Исследование микропористой структуры диоксида циркония // Кинетика и катализ. 41 (2000) С.786], формируется осадок преимущественно с микропорами малого размера. При pH более 7 начинают образовываться мезопоры, необходимые для осуществления каталитической реакции. На показатели изомеризирующей активности вольфрам-циркониевых катализаторов значительное влияние оказывает содержание вольфрамат-анионов и фазовый состав катализатора. При указанном содержании вольфрамат-анионов и температуре прокалывания 825°C каталитически активная тетрагональная форма диоксида циркония претерпевает частичный фазовый переход в моноклинную форму, процесс сопровождается появлением фазы WO_3 . Оба компонента не проявляют каталитической активности в реакции изомеризации алканов, и их присутствие в

составе каталитической композиции приводит к снижению активности и селективности катализаторов.

Техническим результатом изобретения является разработка эффективного катализатора на основе вольфрамированного диоксида циркония с добавками алюминия и платины, обладающего высокой каталитической активностью в процессе скелетной изомеризации длинноцепочечных алканов, в частности н-гексана и н-гептана, и разработка способа его получения.

Технический результат достигается тем, что оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций, содержащий вольфрамированный диоксид циркония с добавками платины и оксида алюминия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$ZrO_2=65,1-76,3$;

$WO_4^{2-}=23,4-32,1$;

$AlO_3=0,1-2,6$;

$Pt=0,2$,

получение которого включает осаждение гидроксида циркония из раствора хлористого цирконила раствором аммиака, отделение и отмывку осадка от хлорид ионов, сушку, нанесение вольфрамат-анионов, сушку и прокаливание с последующим пропитыванием раствором платинохлористоводородной кислоты, сушкой и прокаливанием катализатора, отличается тем, что на стадии осаждения гидроксида циркония вводят алюминий путем смешения растворов хлористого цирконила и нитрата алюминия с последующим осаждением раствором аммиака, процесс осаждения проводят при постоянной величине рН 9,5-9,8, а полученный осадок подвергают старению путем выдерживания в маточном растворе при комнатной температуре.

А также тем, что постоянство рН достигают путем постепенного и одновременного приливания растворов хлористого цирконила с добавкой нитрата алюминия и гидрата аммиака в осадительную колбу.

А также тем, что нанесение вольфрамат-анионов осуществляют по влагоемкости полученного гидроксида из раствора метавольфрамата аммония при рН 6.

А также тем, что прокаливание осадка после нанесения вольфрамат-анионов проводят при температуре 700-800°C.

А также тем, что он содержит в своем составе оксид алюминия.

Признаки, отличающие заявляемые технические решения от прототипа, не выявлены в других технических решениях при изучении данных и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают заявляемым решениям соответствие критериям «новизна» и «изобретательский уровень».

Пример осуществления способа получения оксидного катализатора

В осадительную колбу, снабженную механической мешалкой, заливают 200 мл дистиллированной воды. В воду погружают стеклянный электрод, соединенный с иономером для измерения рН. В делительные воронки заливают 15% раствор хлористого цирконила, содержащий добавку нитрата алюминия и 12,5% раствор гидрата аммиака. При вращении мешалки в осадительную колбу по каплям прибавляют гидрат аммиака до рН 9,5. Затем из обеих делительных воронок одновременно по каплям прибавляют смесь раствора хлористого цирконила с нитратом алюминия и гидрат аммиака. Скорость подачи растворов подбирают таким образом, чтобы рН поддерживалась в пределах $9,5 \pm 0,3$. Процесс осаждения гидроксидного предшественника (смесь соосажденных гидроксидов циркония и

алюминия) осуществляется в течение 35-45 мин. После полного слива смеси растворов хлористого циркония и нитрата алюминия подачу гидрата аммиака прекращают и образовавшийся осадок подвергают старению в маточном растворе при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем осадок отмывают дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на хлорид ионы в промывных водах. Далее осадок отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу при 110°C в течение 20 ч. Высушенный гидроксидный предшественник по влагоемкости пропитывают раствором метавольфрамата аммония, рН раствора предварительно доводят до величины 6 раствором гидрата аммиака. Затем пропитанный гидроксид сушат при 110°C 2 ч и прокалывают на воздухе при 700-800°C в течение 3 ч. Полученную оксидную форму по влагоемкости пропитывают раствором платинохлористоводородной кислоты, сушат при 110°C 2 ч. и проводят заключительное прокалывание на воздухе при температуре 500°C.

Состав, условия приготовления и свойства оксидного катализатора для изомеризации легких бензиновых фракций на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, алюминием и платиной для скелетной изомеризации н-гексана и н-гептана в соответствующие скелетные изомеры, приведены в таблице 1.

Пористую структуру катализатора (удельную поверхность, средний диаметр и объем пор) исследовали на установке Micromeritics ASAP 2040 по изотермам низкотемпературной адсорбции азота. Фазовый состав устанавливали по рентгенограммам, которые снимали на дифрактометрах PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel и графитовым монохроматором и ДРОН-3, используя отфильтрованное CuK_α -излучение.

Каталитическую активность в реакциях изомеризации н-гексана и н-гептана определяли на автоматизированной установке VI-CATflow4-2(A) с проточным реактором при атмосферном давлении. Испытания проводили на фракции катализатора 0,25-0,5 мм, отобранной при измельчении спрессованных таблеток катализатора. Загрузка катализатора в реактор составляла 0,5-1,0 мл. Испытания активности катализаторов проводили в среде водорода при объемной скорости подачи углеводородов для н-гексана 2 ч^{-1} , температуре реакции 200°C, для н-гептана 1 ч^{-1} и температуре реакции 170°C, соотношении водород:углеводород составляло 3:1, Состав продуктов анализировали методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки со скваланом. Сравнение катализаторов по их активности проводили после достижения квазистационарного режима, когда показатели мало изменялись во времени.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что предлагаемый способ синтеза и состав композиции позволяют получать катализатор, который обеспечивает высокий выход изомеров гексана и гептана с высокой селективностью по данным продуктам. Так, по результатам №1, 4, 7, 9, 10 и 12 видно, что использование катализатора, полученного по предложенному способу, при содержании компонентов, мас. %: $\text{ZrO}_2=65,8-76,3$; $\text{WO}_4^{2-}=23,4-32,1$; $\text{Al}_2\text{O}_3=0,1-1,9$; $\text{Pt}=0,2$ позволяет увеличить выход изомеров гексана и гептана в 1,7-2,9 раза, по сравнению с прототипом. Так, например, выход изомеров гептана возрастает до 75,1 мас. % с селективностью по изомерам 97,0% (пр.12). Предлагаемый способ получения обеспечивает формирование однородной пористой структуры гидроксида с поверхностью 370-340 $\text{м}^2/\text{г}$, из которого на последующих стадиях нанесения вольфрамат-анионов в концентрации 23,4-32,1 мас. % и термической активации при температуре 700-800°C формируется оксидная фаза с

поверхностью 78-65 м²/г и мезопористой структурой с узким распределением пор по размерам при преобладании пор с размером от 4 до 8 нм. Объем пор катализатора находится в пределах 0,17-0,23 см³/г. В указанных условиях формируется монофазный диоксид циркония тетрагональной модификации с закрепленными на поверхности вольфраматными кластерами, образующимися в результате термической обработки вольфрамированного гидроксидного предшественника.

Указанные характеристики катализатора реализуются в заявленных условиях получения катализатора. Так при получении гидроксида циркония в условиях переменного значения рН осаждения без стадии старения с последующим прокаливанием при температуре 825°C (пр.13 по прототипу) формируется катализатор с широким распределением пор по размерам, при этом существенная часть пористого объема (0,09 см³/г) приходится на микропоры (с размером менее 2 нм). Фазовый состав такого катализатора представлен смесью моноклинной и тетрагональной форм диоксида циркония с преобладанием последней, а также в составе присутствует фаза оксида вольфрама (VI). Выход изомеров гексана и гептана на данном катализаторе составляет 20,2 и 30,2 мас.% соответственно при селективности по изомерам 85,5 и 78,2%.

Изменение порядка нанесения платины, а именно пропитка раствором платинохлористоводородной кислоты анион-модифицированного гидроксидного предшественника с последующим прокаливанием при температуре 700°C приводит к снижению показателей каталитической активности синтезируемой композиции (пр.2).

Отрицательное влияние на каталитические свойства оказывает изменение температуры прокаливания вольфрамированного гидроксидного предшественника. Уменьшение температуры до 600°C (пр.6) и увеличение до 870°C (пр.8) приводит к снижению выхода изомеров гексана и гептана практически в 1,5 раза (табл.1).

Что касается состава катализатора, то согласно данным таблицы 1 выход изомеров гексана и гептана составляет 35,1-52,3 мас.% и 50,1-76,1 мас.% соответственно при содержании ZrO₂=65,1-76,3, WO₄²⁻=23,4-32,1, Al₂O₃=0,1-2,6 и Pt=0,2 мас.%. Изменение содержания вольфрамат-анионов как в сторону уменьшения (пр.3), так и в сторону увеличения (пр. 5) приводит к снижению активности катализатора. При увеличении содержания оксида алюминия (пр.11) выходы изомеров гексана и гептана снижаются соответственно на 22 и 13%.

Предлагаемый способ позволяет получать катализатор с поверхностью 68-78 м²/г и однородной мезопористой структурой с размером пор преимущественно в области 5-8 нм. Объем пор катализатора составляет 0,17-0,23 см³/г. Фазовый состав катализатора представлен преимущественно тетрагональной формой диоксида циркония. Катализатор, полученный по предлагаемому способу, обеспечивает высокий выход изомеров н-гексана и н-гептана при высокой селективности по данным продуктам.

№	Содержание компонентов, мас. %				Температура прокаливания*, °С	Поверхность, м ² /г	Фазовый состав	Показатели каталитической активности, мас. %			
	ZrO ₂	WO ₄ ²⁻	Al ₂ O ₃	Pt				н-гексан		н-гептан	
								Выход изомеров	Селективность по изомерам	Выход изомеров	Селективность по изомерам
1	69,6	30,1	0,1	0,2	700	77	T ZrO ₂	45,3	99,1	64,6	90,5
2	70,4	28,9	0,5	0,2	700	73	T ZrO ₂	20,1	96,1	26,5	76,0
3	88,3	11,4	0,1	0,2	700	55	T+M ZrO ₂	4,3	94,5	3,7	86,3
4	76,3	23,4	0,1	0,2	700	77	T+M ZrO ₂	35,1	99,2	50,1	82,2
5	62,8	36,9	0,1	0,2	700	66	T ZrO ₂ +WO ₃	32,4	99,2	38,6	87,7
6	72,6	27,1	0,1	0,2	600	80	T ZrO ₂	28,2	99,2	53,5	96,0
7	67,6	32,1	0,1	0,2	800	69	T ZrO ₂	52,3	99,5	71,2	95,1
8	69,6	30,1	0,1	0,2	870	29	T+M ZrO ₂	25,5	88,2	49,6	84,4
9	67,8	30,1	1,9	0,2	700	73	T ZrO ₂	51,2	99,3	71,9	90,8
10	68,4	30,1	1,3	0,2	700	78	T ZrO ₂	48,7	99,3	68,5	86,8
11	61,3	30,1	8,4	0,2	700	70	T ZrO ₂	31,3	99,2	57,2	96,0
12	65,8	32,1	1,9	0,2	800	72	T ZrO ₂	56,5	99,6	75,1	97,0
13	81,8	17,7	-	0,5	825	50	T+MZrO ₂ +WO ₃	20,2	85,5	30,2	78,2

* - прокаливание вольфрамириванного гидроксида для получения оксидной формы катализатора. Т - тетрагональная модификация, М - моноклинная модификация

Формула изобретения

1. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций, содержащий вольфрамириванный диоксид циркония с добавками платины и оксид алюминия при следующем соотношении компонентов, мас. %: ZrO₂ 65,1-76,3;

WO₄²⁻ 23,4-32,1; Al₂O₃ 0,1-2,6; Pt 0,2, получение которого включает осаждение

гидроксида циркония из раствора хлористого цирконила раствором аммиака, отделение и отмывку осадка от хлорид-ионов, сушку, нанесение вольфрамат-анионов, сушку и прокаливание, с последующим пропитыванием раствором платинохлористоводородной кислоты, сушкой и прокаливанием катализатора, отличающийся тем, что на стадии осаждения гидроксида циркония вводят алюминий путем смешения растворов хлористого цирконила и нитрата алюминия, с последующим осаждением раствором аммиака, процесс осаждения проводят при постоянной величине рН 9,5-9,8, а полученный осадок подвергают старению путем выдерживания в маточном растворе при комнатной температуре.

2. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций по п.1, отличающийся тем, что постоянство рН достигают путем постепенного и одновременного приливания растворов хлористого цирконила с добавкой нитрата алюминия и гидрата аммиака в осадительную колбу.

3. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций по п.1, отличающийся тем, что нанесение вольфрамат-анионов осуществляют по влагоемкости полученного гидроксида из раствора метавольфрамата аммония при рН 6.

4. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций по п.1, отличающийся тем, что прокаливание осадка после нанесения вольфрамат-анионов проводят при температуре 700-800°С.

5. Оксидный катализатор для изомеризации легких бензиновых фракций по п.1, отличающийся тем, что он содержит в своем составе оксид алюминия.