

УДК 541.18.05:546.623:539.217.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ КИСЛОТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

© 2020 г. В. Ю. Трегубенко^{а, *}, А. С. Белый^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: kalinina_ihsp1@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2019 г.

После доработки 24.05.2019 г.

Принята к публикации 26.07.2019 г.

Изучены текстурные и кислотно-основные характеристики исходного и модифицированного уксусной кислотой разной концентрации (от 0.83 до 17.4 моль/л) оксида алюминия. Показано, что обработка уксусной кислотой не оказывает существенного влияния на текстурные характеристики и фазовый состав носителей. По данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО наблюдается увеличение концентрации льюисовских кислотных центров средней силы, а также повышение общей кислотности модифицированных носителей в сопоставлении с исходным оксидом алюминия. Наибольшей активностью в риформинге *n*-гептана среди Pt–Re-систем обладает катализатор на основе носителя, обработанного уксусной кислотой с концентрацией 1.67 моль/л, что обусловлено оптимальным составом кислотных центров носителя.

Ключевые слова: риформинг *n*-гептана, платина, рений, оксид алюминия, уксусная кислота, кислотность

DOI: 10.31857/S0453881120010104

ВВЕДЕНИЕ

При синтезе алюмоплатиновых катализаторов риформинга для повышения конверсии и выхода целевых продуктов, высокооктановых углеводородов, используют модифицирование носителя.

К известным способам модифицирования оксида алюминия относят кислотную, термическую, гидротермальную обработки, в том числе за счет совершенствования параметров синтеза, а также введение в его состав различных добавок — текстурных и химических промоторов. В зависимости от способа воздействия на оксид алюминия или от природы модифицирующего агента возможно формирование различных по свойствам катализаторов в результате изменения химического состава и природы адсорбционных центров носителя.

Сокращения: ЛКЦ — льюисовские кислотные центры; ТГА — термогравиметрический анализ; ДТА — дифференциально-термический анализ; ДТГ — дифференциальная термогравиметрия; РФА — рентгенофазовый анализ; ОКР — область когерентного рассеяния; КРПР — кривые распределения объемов пор по размерам; $S_{БЭТ}$ — удельная поверхность, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; $V_{адс}$ — адсорбционный объем пор; ОТ — количество израсходованного кислорода; D — дисперсность платины; $Pt_{пов}$ — число поверхностных атомов платины; $Pt_{общ}$ — общее число атомов платины; ОСПС — объемная скорость подачи сырья; п. п. — полоса поглощения.

Адсорбционные центры γ - Al_2O_3 представлены гидроксильными группами и льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ).

Получить требуемый спектр кислотности можно путем нанесения на оксид алюминия различных кислотных модификаторов (обработка растворами солей металлов, органических и минеральных кислот, введение цеолитов). В настоящее время представляют интерес способы варьирования относительного содержания функциональных групп и ЛКЦ на оксидной поверхности и их силы без изменения химического состава носителя. К этим методам относится, например, обработка оксида алюминия органическими кислотами, удаляющимися с поверхности носителя на стадии прокаливания при температуре ниже 500°C. Такой подход использовался в [1–3]. В работе [1] авторы наблюдали увеличение количества адсорбированного водорода модифицированным уксусной или муравьиной кислотами оксидом алюминия. Предполагается, что нанесение на поверхность γ - Al_2O_3 с помощью ионного обмена анионов органических кислот, легко удаляемых последующей окислительной обработкой, приводит к возрастанию концентрации дефектов поверхности, образующихся при прокаливании и представляющих собой в этом случае анионные вакансии на поверхности оксида алюминия и ко-

ординационно ненасыщенные атомы алюминия. В [4] было показано, что закрепление металлов/оксидов металлов происходит на дефектных участках поверхности оксида алюминия, которые могут быть отнесены к кислотным центрам Люиса. Это открывает возможность систематического варьирования числа координационно-ненасыщенных Al^{3+} центров и обеспечения хорошего контроля дисперсности, морфологии каталитически активной фазы, а, следовательно, и каталитической активности металлов, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$.

Автор работы [3] наблюдал изменение пористой структуры оксида алюминия при обработке растворами кислот, обусловленное концентрацией и природой кислоты, при варьировании которых можно формировать заданную текстуру катализатора. Было показано, что при обработке оксида алюминия разбавленными растворами уксусной кислоты происходит уменьшение объема пор в области диаметров 20–50 Å и увеличение порометрического объема в интервале 50–100 Å, что может быть связано с формированием небольшого количества основных солей алюминия, заполняющих наиболее тонкие поры.

Полученные в работах [5–7] зависимости между активностью катализаторов риформинга и свойствами носителя предполагают необходимость формирования на его поверхности строго определенного спектра кислотности как по природе и концентрации, так и по распределению центров различной силы.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в изучении влияния кислотного модифицирования оксида алюминия на физико-химические и каталитические показатели системы Pt–Re/ Al_2O_3 в реакциях риформинга *n*-гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали $\gamma-Al_2O_3$ сферической формы с диаметром гранул 1.8 мм, произведенный в ЗАО “Промышленные катализаторы” (Рязань). Содержание примесей в оксиде алюминия составляет 0.017 мас. % Na_2O и 0.001 мас. % Fe_2O_3 .

Обработка уксусной кислотой

Прокаленный при 600°C носитель — оксид алюминия — обрабатывали раствором уксусной кислоты различной концентрации (от 0.83 до 17.4 М), объем которого рассчитывали, исходя из влагоемкости носителя. Влагоемкость свежепрокаленного оксида алюминия составляла 0.9 мл/г. Модифицированный уксусной кислотой $\gamma-Al_2O_3$ выдерживали 1 ч при комнатной температуре, затем сушили при 110°C, далее прокаливали в токе осушенного воздуха при 550°C в течение 2 ч. Об-

разцом сравнения служил исходный оксид алюминия. Образцы носителей обозначали как Al_2O_3-x , где x — молярная концентрация раствора уксусной кислоты.

Перед нанесением платины и рения оксид алюминия хлорировали, для чего к носителю приливали раствор 1 Н соляной кислоты из расчета 2.7 мас. % ионов Cl к весу носителя. На последнем этапе проводили совместную пропитку растворами $H_2[PtCl_6]$ и $HReO_4$ из расчета 0.2 мас. % Pt и 0.2 мас. % Re к весу носителя. Катализаторы сушили при 120°C в течение 1 ч и прокаливали в токе осушенного воздуха при подъеме температуры до 500°C и выдержкой 1 ч. Катализаторы обозначали как Pt–Re/ Al_2O_3-x .

Катализатор восстанавливали в токе осушенного водорода при 500°C в течение 1 ч с одновременным сульфидированием.

Процесс термического разложения органических солей алюминия на поверхности носителей исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Эксперименты осуществляли на термоанализаторе STA-449C (“Netzsch”, Германия) в потоке газовой смеси 20 об. % O_2 в Ar со скоростью повышения температуры 10°C/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия, CuK_α -излучение, $\lambda = 0.154$ нм). Фазы оксидов алюминия идентифицировали по базе данных PDF2. Была зарегистрирована фаза $\gamma-Al_2O_3$ (№ 10-425). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Селякова–Шеррера.

Текстурные характеристики предварительно прокаленных при 550°C образцов изучали на адсорбционном приборе Sorptomatic-1900 (“Carlo Erba”, Италия) по изотермам адсорбции–десорбции азота при –196°C. Перед измерениями образцы тренировали 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 $P/P_0 = 0.05–0.33$ по изотерме адсорбции. Адсорбционный объем пор ($V_{адс}$) находили по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$. Расчет распределения объемов пор по размерам в исследуемых образцах проводили методом Доллимора–Хилла [8] по десорбционным ветвям изотерм.

Кислотные свойства носителей исследовали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии адсорбированного СО. ИК-спектры были сняты на Фурье-спектрометре Shimadzu 8300 (“Shimadzu”, Япония) с разрешением 4 см^{–1} и числом накопленный спектра 50. Для регистрации спектров образцы размалывали и прессовали в таблетки без связующего, вакуумировали в ИК-кювете в течение 1 ч при 500°C и остаточном давлении 10^{–4} Торр. Ад-

сорбцию СО проводили при температуре -196°C и давлении 10 Торр. Спектры регистрировали в диапазоне $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Минимальная надежно регистрируемая концентрация ЛКЦ составляла 0.2 мкмоль/г .

Дисперсность платины в восстановленных катализаторах определяли методом газового титрования. Измерения осуществляли в статической стеклянной циркуляционной установке с хроматографическим анализом O_2 методом внутреннего стандарта, используя инертные добавки N_2 . На поверхности катализатора предварительно адсорбировали водород при 150°C с последующей откачкой газовой среды при комнатной температуре до давления $10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ Затем в реактор подавали кислород и после 10 мин циркуляции с помощью хроматографического метода находили количество израсходованного кислорода (ОТ). Дисперсность (D), представляющую собой отношение числа поверхностных атомов ($\text{Pt}_{\text{пов}}$) платины к общему их числу ($\text{Pt}_{\text{общ}}$), с учетом стехиометрических коэффициентов адсорбции кислорода и водорода рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{\text{Pt}_{\text{пов}}}{\text{Pt}_{\text{общ}}} = \frac{\text{ОТ}}{1.5 \times \text{Pt}_{\text{общ}}},$$

где ОТ — удвоенное количество израсходованных при титровании атомов кислорода, отнесенное к общему числу атомов платины.

Катализаторы были протестированы в модельной реакции дегидроциклизации *n*-гептана, используя проточный реактор, при температуре $460\text{--}520^{\circ}\text{C}$, давлении 1.0 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) $8.2\text{--}14\text{ ч}^{-1}$ и мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{сырье} = 5 : 1$. Состав полученной смеси углеводородов анализировали в *online* режиме на газовом хроматографе Цвет 800 (Россия) с использованием пламенно-ионизационного детектора. По данным о составе сырья и продуктов рассчитывали основные показатели риформинга *n*-гептана: степень превращения *n*-гептана и выход ароматических углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам ТГА (табл. 1) образцы носителей, обработанные уксусной кислотой, характеризуются большей потерей массы при прокаливании, чем исходный образец.

На рис. 1 представлены дифференциальные кривые потери массы (кривые ДТГ) образцов. Основные максимумы скорости потери массы носителей приходятся на 100 , $230\text{--}260$ и 450°C . Первый обусловлен удалением физически адсорбированной воды, более высокотемпературные — разложением ацетатов алюминия с выделением CO , CO_2 и H_2O [8, 9].

Таблица 1. Данные ТГА для исходного и модифицированных уксусной кислотой в различной концентрации носителей

Образец	Потеря массы, мас. %		
	25–200°C	200–550°C	общая
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0$	5.9	2.6	8.5
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.83$	5.9	4.9	10.8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}1.67$	4.9	6.8	11.67
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}8.33$	2.5	14.2	16.7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}13.3$	3.1	17.1	20.2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}17.4$	2.8	14.0	16.8

При взаимодействии оксида алюминия с уксусной кислотой образуются органические соли алюминия, которые в водной среде быстро гидролизуются. При этом возможно получение солей различного состава: $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$. Минимумы на кривых ДТГ (рис. 1) при температурах $230\text{--}260$, 340 , 450°C соответствуют максимумам скорости потери массы образцов при разложении определенных солей. Так, чем больше в составе соли OH -групп, тем при более высокой температуре происходит ее превращение.

Согласно литературным данным [10] основной ацетат алюминия состава $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ разлагается в условиях дифференциально-термического анализа (ДТА) в атмосфере воздуха с удалением OH^- и ацетатных групп в диапазоне $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$, термическое превращение оставшихся ацетатных групп наблюдается при 310°C , ши-

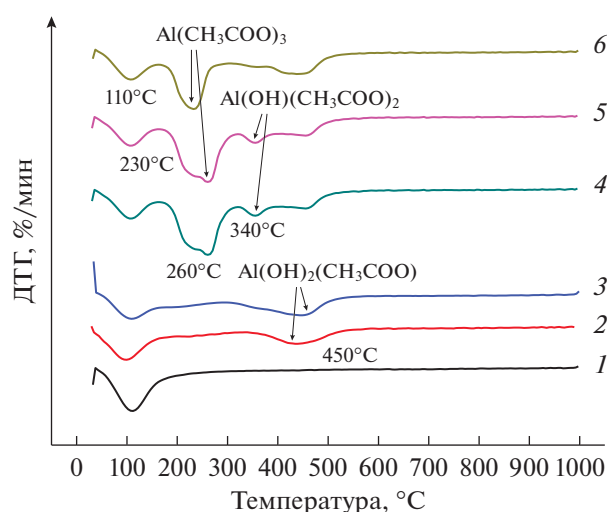


Рис. 1. Дифференциальные кривые потери массы образцов оксида алюминия: 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0$, 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}0.83$, 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}1.67$, 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}8.33$, 5 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}13.3$, 6 — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}17.4$.

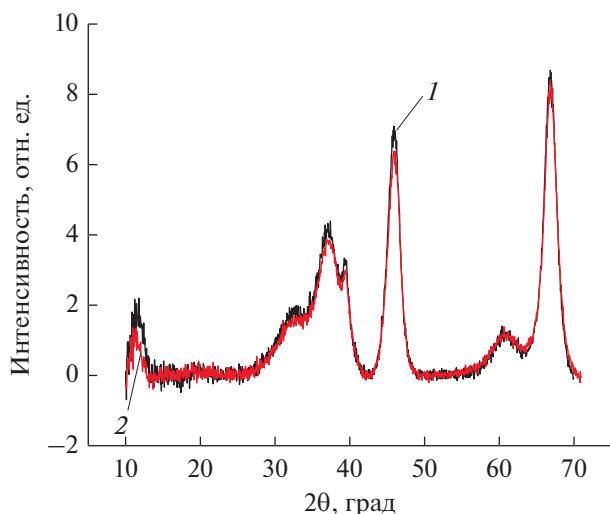


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксида алюминия: 1 – Al_2O_3 -0, 2 – Al_2O_3 -13.3.

рокий экзотермический пик с максимумом при 420°C относится к сгоранию полученных газообразных продуктов.

Триацетат алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ разлагается с выделением уксусного ангидрида и образованием основных ацетатов алюминия, $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ или $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$ – при 120 – 140°C , дальнейшее превращение в $\text{AlO}(\text{CH}_3\text{COO})$ происходит при 200°C [10].

Таким образом, полученные в результате анализа ДТГ кривые (рис. 1) можно описать, опираясь на приведенные выше литературные данные. Для модифицированных образцов наблюдаемый максимум скорости потери массы при 230 – 260°C , вероятно, соответствует разложению триацетата алюминия. Минимум на кривых ДТГ при 340°C , скорее всего, относится к реакциям окислительного распада основного ацетата алюминия $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, тогда как при 450°C происходит термический распад $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры оксидов алюминия

Образец	$V_{\text{адс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}^*, \text{\AA}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
Al_2O_3 -0	0.69	110	252
Al_2O_3 -0.83	0.64	103	251
Al_2O_3 -1.67	0.65	105	248
Al_2O_3 -8.33	0.66	108	245
Al_2O_3 -13.3	0.72	115	249
Al_2O_3 -17.4	0.67	109	248

* $D_{\text{пор}} = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$.

Твердым продуктом разложения всех солей является аморфный оксид алюминия [9, 10].

Влияние кислотной обработки на фазовый состав алюмооксидного носителя было изучено методом РФА.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте и оптимальных размерах первичных кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4.5 – 4.7 нм). Для модифицированных образцов значение ОКР в основном уменьшается относительно немодифицированного носителя, что может говорить об аморфизации оксида алюминия вследствие воздействия уксусной кислоты и образования органических солей с последующим переосаждением аморфного Al_2O_3 в порах после прокаливании при 550°C . На дифрактограммах (рис. 2) для образца Al_2O_3 -13.3 наблюдается некоторое снижение интенсивности пиков по сравнению с исходным Al_2O_3 .

Для изучения текстуры образцов, подвергнутых сначала обработке уксусной кислотой, сушке при 110°C , а затем прокаливанию при 550°C , были получены изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Характеристики пористой структуры исследуемых образцов оксида алюминия представлены в табл. 2. Все они обладают высокоразвитой пористой структурой. $S_{\text{БЭТ}}$ модифицированных образцов практически не изменяется относительно исходного Al_2O_3 , однако несколько уменьшается объем и диаметр пор.

Прокаленный при 600°C исходный образец оксида алюминия имеет КРПР с максимумом распределения пор при $90 \text{\AA}$ и наибольшей плотностью объема пор $\sim 0.009 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{\AA}^{-1}$ (рис. 3). На КРПР для модифицированных образцов Al_2O_3 практически отсутствуют поры с диаметром более $170 \text{\AA}$, что, скорее всего, обусловлено присутствием новой фазы оксида алюминия, образующейся при разложении органических солей алюминия и имеющей менее развитую собственную пористую структуру.

Поскольку самый вероятный механизм реакции дегидроциклизации *n*-алканов подразумевает участие как металлических, так и поверхностных кислотных центров оксида алюминия, была исследована льюисовская кислотность оксидов алюминия.

При кислотном модифицировании оксида алюминия помимо текстурных изменений, вероятно, происходит также изменение его гидроксильного покрова, а, следовательно, и кислотности основных центров поверхности.

Изучение кислотных свойств поверхности носителей проводили методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO . Результаты анализа ИК-спектров представлены в табл. 3.

Спектры для исследуемых образцов оксида алюминия с адсорбированными на их поверхно-

сти молекулами СО содержат интенсивные полосы в области 2158–2240 см^{-1} , характерные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. На поверхности оксидов алюминия имеются четыре основных типа ЛКЦ, концентрации которых изменяются в зависимости от обработки Al_2O_3 : сильные (ЛКЦ-4 с п. п. при 2238–2240 см^{-1}), два типа ЛКЦ средней силы (ЛКЦ-3 с п. п. при 2203–2207 см^{-1} ; ЛКЦ-2 с п. п. при 2189–2191 см^{-1}) и слабые (ЛКЦ-1 с п. п. при 2177–2180 см^{-1}). Эти полосы относятся к поверхностным координационно-ненасыщенным атомам алюминия. Полоса при 2233–2235 см^{-1} , вероятно, соответствует центру типа $\text{Al}_\text{н}$, в этом случае атом алюминия связан с четырьмя атомами кислорода [12]. Такая структура может быть реализована на ребре кристаллитов. Последние три типа ЛКЦ относятся к структурному типу $\text{Al}_\text{о}$, различия в которых обусловлены составом второй координационной сферы алюминия. Кроме того, на поверхности образцов идентифицированы ОН-группы, которые проявляют слабокислотные свойства и характеризуются п. п. при 2157–2162 см^{-1} ; при модифицировании их количество практически не изменяется. Следует также отметить, что число сильных центров и ЛКЦ-3 незначительно. При модифицировании образцов уксусной кислотой концентрация этих центров изменяется мало. Наиболее существенные изменения происходят с центрами средней (ЛКЦ-2) и слабой (ЛКЦ-1) силы. Так, при обработке носителя 1.67 М раствором уксусной кислоты число центров ЛКЦ-1 увеличивается с 0.275 до 0.420 мкмоль/ м^2 , количество центров ЛКЦ-2 повышается с 1.25 до 1.39 мкмоль/ м^2 . Модифицирование оксида алюминия ледяной уксусной кислотой приводит к росту концентрации как ЛКЦ-1, так и ЛКЦ-2 с 1.25 и 0.275 до 1.57 и 0.870 мкмоль/ м^2 соответственно. Общее число ЛКЦ при обработке 1.67 М раствором уксусной кислоты увеличивается на 15.4%, а при пропитке ледяной уксусной кислотой наблюдается гораздо более существенное повышение — на 56%.

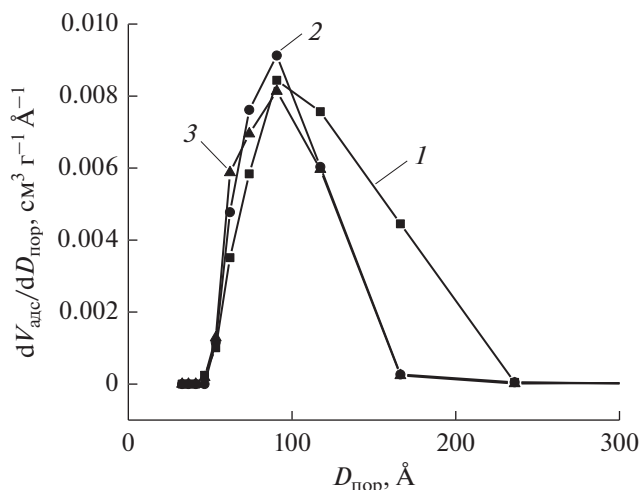


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам для образцов оксида алюминия: 1 – Al_2O_3 -0, 2 – Al_2O_3 -1.67, 3 – Al_2O_3 -17.4.

Изменение распределения кислотно-основных центров поверхности оксида алюминия, вероятно, связано с химическим взаимодействием кислоты с оксидом алюминия с образованием органических солей алюминия. В работе [2] на модифицированном уксусной кислотой оксиде алюминия наличие ацетат-иона было подтверждено ИК-спектрами, в которых наблюдались две слабые полосы поглощения в области 1380 и 1580 см^{-1} , идентифицируемые как симметричные и асимметричные валентные колебания карбоксилат-иона [13]. Увеличение концентрации кислоты-модификатора приводит к возрастанию интенсивности указанных полос поглощения.

Дисперсность платины для Pt–Re-катализатора на основе необработанного Al_2O_3 составляет 69%, а для модифицированных систем — 78–80%. Полученные данные свидетельствуют об увеличении дисперсности платины в катализаторе в результате кислотной обработки оксида алюминия, что может быть связано с повышением концен-

Таблица 3. Данные о кислотности исходного и модифицированных уксусной кислотой образцов оксида алюминия

Образец	Типы ЛКЦ				Отношение ЛКЦ-2/ЛКЦ-3	Сумма всех ЛКЦ, мкмоль/м ²
	ЛКЦ-1	ЛКЦ-2	ЛКЦ-3	ЛКЦ-4		
	ν _{CO} , см ⁻¹					
	2177—2184	2189—2193	2203—2207	2235—2240		
	Концентрация, мкмоль/м ²					
Al ₂ O ₃ -0	0.275	1.250	0.140	0.002	8.9	1.667
Al ₂ O ₃ -1.67	0.420	1.390	0.112	0.002	12.4	1.924
Al ₂ O ₃ -17.4	0.870	1.570	0.158	0.002	9.9	2.600

Таблица 4. Результаты каталитических испытаний биметаллических катализаторов в превращении *n*-гептана*

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %			
		C ₁	C ₃ –C ₄	<i>i</i> -C ₅ – <i>i</i> -C ₇	Ar
Pt–Re/Al ₂ O ₃ -0	81.2	0.7	19.5	49.0	21.2
Pt–Re/Al ₂ O ₃ -1.67	87.4	0.8	20.0	42.5	27.1
Pt–Re/Al ₂ O ₃ -17.4	84.0	0.8	18.8	45.5	21.7

* Приведены усредненные данные при $T = 460\text{--}520^\circ\text{C}$, $P = 1.0$ МПа, ОСПС = $8.2\text{--}14$ ч^{–1}.

трации дефектов поверхности носителей, образующихся в результате удаления ацетат ионов и продуктов разложения органических солей алюминия при прокаливании.

Результаты каталитических испытаний в реакции дегидроциклизации *n*-гептана представлены в табл. 4. Приведены усредненные данные анализа четырех проб при температурах 460, 480, 500 и 520°C. Перед испытаниями образцы были восстановлены в токе водорода при 500°C непосредственно в реакторе. Показатели для катализаторов Pt–Re/Al₂O₃-0.83, Pt–Re/Al₂O₃-8.33 и Pt–Re/Al₂O₃-13.3 близки к значениям таковых для образца Pt–Re/Al₂O₃-17.4, поэтому в табл. 4 не представлены.

Из данных табл. 4 следует, что в присутствии катализаторов на основе модифицированных носителей конверсия сырья выше относительно образца сравнения.

Селективность образования газов C₁ и C₃–C₄ в результате модифицирования носителей меняется незначительно, что, вероятно, обусловлено незначительным изменением концентраций сильных ЛКЦ-4 и центров средней силы ЛКЦ-3, отвечаю-

щих за протекание реакций гидрогенолиза и гидрокрекинга.

Таким образом, в риформинге *n*-гептана наибольший выход ароматических углеводородов (23.7 мас. %) наблюдается для образца Pt–Re/Al₂O₃-1.67 по сравнению с катализатором Pt–Re/Al₂O₃-0 (17.2 мас. %). Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны с различным составом кислотных центров носителя. Для Al₂O₃-1.67 характерно повышение концентрации слабых центров ЛКЦ-1 и снижение концентрации центров средней силы ЛКЦ-3 относительно исходного оксида алюминия. При этом соотношение ЛКЦ-2/ЛКЦ-3 для данного образца максимальное – 12.4. Таким образом, выход ароматических углеводородов и конверсия *n*-гептана соответствуют изменениям соотношения типов ЛКЦ-2/ЛКЦ-3, которые зависят от концентрации уксусной кислоты при обработке носителя.

Стоит отметить, что наблюдается закономерность изменения выхода ароматических углеводородов от соотношения кислотных центров типа 2 и 3 носителя, это может указывать на участие данных центров в реакции ароматизации. Активность катализаторов при этом в значительной степени определяется концентрацией ЛКЦ средней силы. Поэтому люйсовская кислотность оксида алюминия отвечает за потенциальную активность катализаторов, реализуемую при минимальном содержании средних ЛКЦ-3 с оптимальным соотношением ЛКЦ-2/ЛКЦ-3 = 12.4 (рис. 4). Наличие оптимального соотношения обусловлено тем, что при повышенной концентрации ЛКЦ-3 возможно усиление реакции гидрокрекинга с образованием побочных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования позволили установить, как изменяются физико-химические и каталитические свойства Pt–Re-катализаторов на основе оксида алюминия, обработанного уксусной кислотой разной концентрации (от 0.83 до 17.4 М), введенной до стадии нанесения предшественников активных компонентов. Так, изменение фазового состава носителей в результате модифицирования не обнаружено. Отсут-

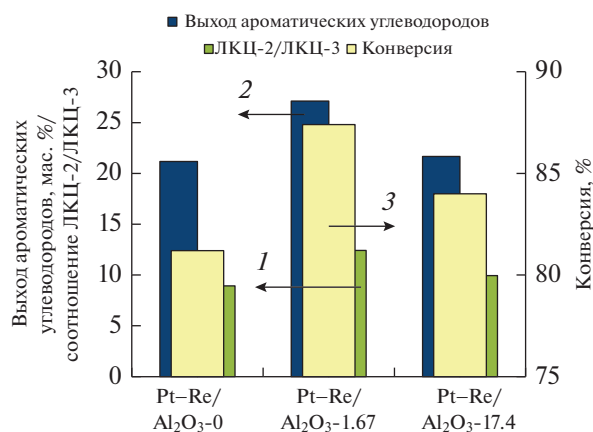


Рис. 4. Изменение соотношения кислотных центров (1), выхода ароматических углеводородов (2) и конверсии *n*-гептана (3) для Pt–Re-катализаторов на основе носителей Al₂O₃, обработанных уксусной различной концентрации, в реакции дегидроциклизации *n*-гептана.

ствует существенное влияние обработки уксусной кислотой и на текстурные характеристики носителей. Однако модифицирование носителя уксусной кислотой ведет к изменению его кислотных свойств, а именно к перераспределению концентраций между центрами разной силы. При обработке уксусной кислотой наблюдается рост концентрации льюисовских кислотных центров средней силы 2-ого типа. Использование при обработке носителя ледяной уксусной кислоты приводит к повышению общей кислотности и росту концентрации ЛКЦ-1, ЛКЦ-2 и ЛКЦ-3.

Результаты каталитических испытаний в реакции дегидроциклизации *n*-гептана показывают, что наибольшую активность проявляет образец Pt–Re/Al₂O₃-1.67, вероятно, по причине более оптимального состава кислотных центров носителя, а также высокой дисперсности платины. Увеличение концентрации уксусной кислоты в алюмоплатинированном катализаторе нерационально для данной реакции, как по причине снижения выхода целевого продукта (ароматические углеводороды), так и по причине снижения общей каталитической активности образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисевич Ю.П., Фомичев Ю.В., Левинтер М.Е. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. Вып. 5. С. 1298.
2. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г., Соппин В.Ф. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. Вып. 3. С. 407.
3. Шмелев И.Г. Разработка низкотемпературного катализатора парофазной дегидратации 1-фенилэтанола (метилфенилкарбинола). Автореферат Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Казань, 2003. 23 с.
4. Kwak J.H., Hu J., Mei D., Yi C.-W., Kim D.H., Peden C.H.F., Allard L.F., Szanyi J. // Science. 2009. V. 325. P. 1670.
5. Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Паукиштис Е.А., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 88.
6. Виниченко Н.В., Голинский Д.В., Затолокина Е.В., Паукиштис Е.А., Муромцев И.В., Гуляева Т.И., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 264.
7. Passos F.B., Aranda D.A.G., Schmal M. // J. Catal. 1998. V. 178. P. 478.
8. Dollimore D., Heal G.R. // J. Colloid and Interface Sci. 1970. V. 33. № 4. P. 508.
9. Сударикова Е.Ю. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия. Автореферат Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.01. Москва, 2009. 27 с.
10. Sato T., Ikoma S., Ozawa F. // Thermochim. Acta. 1984. V. 75. P. 129.
11. Паукиштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992. 255 с.
12. Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Паукиштис Е.А. Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. №1. С. 141.
13. Handbook of Chemistry and Physics; Lide D.R.; Ed.-in-Chief, 73rd ed.; CRS Press, 1993. P. 9–152.

Investigation of the Acid Modified Alumina as a Support for Reforming Catalysts

V. Yu. Tregubenko^{1,*} and A. S. Belyi¹

¹Center of New Chemical Technologies BIC, Neftezhavodskaya str. 54, Omsk, 644040 Russia

*e-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Received March 19, 2019; revised May 24, 2019; accepted July 26, 2019

Textural and acid-base properties of Al₂O₃ support have been investigated over supports modified by acetic acid with variable concentration (0.83–17.4 M). It has been found that acetic acid addition does not significantly affect textural properties and phase composition. An increase of the concentration of Lewis acid sites of medium strength is observed, as well as total acidity increase of the modified supports in comparison with the initial Al₂O₃ using IR spectroscopy of adsorbed CO. The *n*-heptane reforming activity was higher for the support modified by 1.67 M acetic acid addition which can be related to the creation of the optimal acid sites composition.

Keywords: *n*-heptane reforming, platinum, rhenium, alumina, acetic acid, acidity