

## ГИДРОКОНВЕРСИЯ *n*-ГЕПТАНА НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Pt–Ti-MSU/Al–Ti-MSU В МИКРОРЕАКТОРЕ

© 2021 г. М. Bahrami<sup>1</sup>, S. Mahmoudi<sup>1</sup>, Т. Hamoule<sup>2,\*</sup>, М. Aghajani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Gas Engineering, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology (PUT), End of Ayatollah Behbahani Express Way, Kut Abdollah Town, Khuzestan Province, Ahwaz, 63431 Iran

<sup>2</sup> Department of Basic Science, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology (PUT), End of Ayatollah Behbahani Express Way, Kut Abdollah Town, Khuzestan Province, Ahwaz, 63431 Iran

\*E-mail: t.hamoule@put.ac.ir

Поступила в редакцию 03 августа 2020 г.

После переработки 25 февраля 2021 г.

Принята к публикации 18 марта 2021 г.

В работе синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами ряд мезопористых катализаторов на основе MSU<sup>1</sup> с различным отношением Si/Ti, содержащих платину. Эти катализаторы исследовали в процессе гидроконверсии *n*-гептана в микрореакторе с неподвижным слоем для определения их производительности в реальном процессе при постоянном (атмосферном) давлении и температуре в диапазоне 250–600°C. Производительность каждого образца катализатора была исследована при различных соотношениях водорода и углеводорода (5, 10, 15, 20 и 25) и двух значениях объемной скорости (WHSV) (1.5 и 2.5 ч<sup>-1</sup>). Анализ продуктов конверсии показал, что все образцы имеют большую площадь поверхности, хорошее распределение пор и высокую кислотность. Показано, что катализатор, содержащий 1% Pt–Al–Ti-MSU [Si/Ti = 10%, Si/Al = 10%, или катализатор D (CAT-D)] имеет самую высокую активность в отношении конверсии *n*-гептана, он же отличается самой высокой селективностью относительно продуктов изомеризации при умеренных температурах (350°C) и WHSV = 1.5 ч<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** Ti-MSU, Al–Ti-MSU, мезопористый катализатор, *n*-гептан

**DOI:** 10.31857/S0028242121030060

Каталитическая конверсия углеводородов с использованием бифункциональных катализаторов чрезвычайно важна для разнообразных процессов нефтепереработки при производстве различных видов высококачественного топлива. Бифункциональные катализаторы содержат специфический металлический компонент, а также отличаются определенной кислотностью. Металлический компонент, содержащий благородный металл, такой как палладий или платина, используется для дегидрирования и гидрирования. Наличие же кислотного носителя играет большую роль в крекинге и изомеризации.

Крекинг и изомеризации углеводородов – одни из самых важных процессов на каждом нефтепе-

ребатывающем заводе, традиционной целью которого является повышение октанового числа (ОЧ) бензина. В этом процессе сырье превращается в разветвленные алифатические углеводороды и ароматические соединения [1]. Ароматические соединения и олефины – наиболее предпочтительные компоненты бензина с точки зрения повышения октанового числа [1, 2]. В начале 1990 гг. для повышения ОЧ в бензин добавляли такие соединения, как метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЕ), этил-*трет*-бутиловый эфир (ЕТБЕ) и третичный амилметиловый эфир (ТАМЕ). Однако опасения экологического характера заставили промышленность отказаться от использования этих соединений [3].

Нафта – важный компонент при производстве автомобильного бензина. Она состоит из молекул углеводородов, содержащих от 5 до 12 атомов углерода, имеет октановое число по исследовательско-

<sup>1</sup> MSU – мезопористый материал, созданный в Michigan State University.

му методу (ОЧИ, RON) в диапазоне 40–70. Однако для удовлетворения требований к двигателям внутреннего сгорания требуется значительное повышение этого числа [4]. Новые стратегии обработки включают конверсию большей части парафинов нефти в ароматические соединения с помощью каталитического риформинга. В последние годы наблюдается тенденция к снижению скорости этой реакции, что приводит к значительному снижению количества циклических продуктов и обеспечивает благоприятные условия для изомеризации нормальных алканов в разветвленные алканы. Этот процесс называется гидроконверсией и вместе с изомеризацией алканов является очень важным для получения бензина с высоким октановым числом [1, 4]. Катализаторы гидроконверсии часто выполняют две функции, включая функцию металлического центра, например из платины, которая диспергируется на кислотном носителе [5]. Обычно металлический узел из платины выполняет функцию гидрирования и дегидрирования, тогда как кислотный носитель отвечает за реакции крекинга и изомеризации. Если металлические и кислотные свойства катализаторов хорошо сбалансированы, то их называют идеальными бифункциональными катализаторами [6]. Благодаря таким катализаторам реакции гидрирования и дегидрирования протекают быстро (изменение расположения углеводорода на кислотных центрах определяет скорость реакции). В результате гидроизомеризация и крекинг углеводородов протекают непрерывно с образованием конечных продуктов – моно- и биразветвленных изомеров и продуктов их крекинга [7]. Традиционным катализатором для гидроконверсии служит Pt на основе  $AlCl_3$ , который очень активен и может работать при низких температурах; благодаря наличию термодинамического равновесия на нем образуется большое количество разветвленных алканов. Однако эти катализаторы вызывают коррозию и загрязнение аппаратуры, а также очень чувствительны к токсичным компонентам, таким как вода, ароматические углеводороды и сера. Другой коммерческий катализатор такого же типа основан на кислотном цеолите типа морденита [8].

В последние десятилетия было проведено множество исследований по превращению алканов на твердых бифункциональных катализаторах с большими порами, таких как мезопористые моле-

кулярные сита [9]. Одним из наиболее очевидных преимуществ мезопористых частиц является их высокая удельная площадь поверхности, которая может использоваться для размещения активных частиц на этих соединениях как центрах с превосходной дисперсией. Из-за нейтральной химической структуры на поверхности мезопористых силикатных материалов не образуется кислота Бренстеда. Это приводит к серьезным ограничениям в их использовании в реакциях, катализируемых кислотой [10]. Тем не менее, кислотность поверхности таких мезопористых материалов можно увеличить присоединением веществ с сильной кислотностью или изменением их структуры путем введения в нее внешних ионов. Результаты исследований показывают, что катализаторы, содержащие титан, проявляют высокую активность в реакции гидроконверсии [11]. MSU, как мезопористый силикатный материал, имеет определенное сходство с цеолитами в стенках каркаса, высокую удельную поверхность, а также соответствующее распределение частиц по размерам, что дает этому материалу большой потенциал для использования в качестве основы катализатора [12–16].

В этом исследовании впервые были использованы Ti-MSU и Al-Ti-MSU в качестве основы для конверсии *n*-гептана. Было изучено влияние включения Ti и особенно двойной модификации – сочетания поверхностной привитой сополимеризации с Al и модификации каркаса с использованием Ti – на активность и селективность полученных катализаторов. При разной кислотности и изменении рабочих условий были исследованы характеристики каждого катализатора, что имеет большое значение для общей производительности реакторов различных типов [12, 13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Исходные компоненты мезопористого катализатора MSU, содержащего изопророксид титана (в качестве источника титана(IV)  $Ti[O-SH(CH_2)_2]_4$ , изопророксид алюминия (в качестве источника алюминия)  $Al[O-SH(CH_2)_2]_3$ , где *изо*-Pr представляет собой изопропильную группу  $[O-SH(CH_2)_3]$ , тетраэтилортосиликат (в качестве источника силиката) – тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты общей формулы  $C_8H_{20}O_4S$ , а также бромид цетилтриметиламмония (СТАВ)

**Таблица 1.** Формулы и названия синтезированных катализаторов

Формула	Название
1% Pt–Ti–MSU (Si/Ti = 49%)	Катализатор-А (CAT-A)
1% Pt–Ti–MSU (Si/Ti = 30%)	Катализатор-В (CAT-B)
1% Pt–Ti–MSU (Si/Ti = 10%)	Катализатор-С (CAT-C)
1% Pt–Al–Ti–MSU (Si/Ti = 10%, Si/Al = 10%)	Катализатор-Д (CAT-D)

были приобретены у компании Merck. Серную кислоту использовали для регулирования pH. В процессе синтеза использовали матрицу гидроксида тетраэтиламмония, приобретенную у компании Aldrich. Для приготовления растворов брали деионизированную воду компании Kaspa.

**Методы синтеза.** *Синтез катализаторов Ti-MSU.* Катализаторы были получены методом гидротермального синтеза [14, 15]. Для этого смешивали прекурсор исходного геля катализатора в определенных соотношениях и определенной временной последовательности. Начальный молярный состав геля катализатора:  $1\text{SiO}_2 : x\text{TiO}_2 : 0.377\text{TEAOH}$  (тетраэтиламмоний гидрохлорид) :  $0.255\text{CTAB} : 129.55\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.18, 0.336, 1.02$ ), где  $x$  – разное процентное содержание титана, каждое из которых обеспечивает различное молярное отношение Si/Ti (10, 30 и 49).

*Привитая сополимеризация Al на Ti-MSU.* Для изучения влияния Al на кислотность и активность Ti-MSU методом пост-синтеза был приготовлен специальный образец катализатора [16, 17]. Используя стехиометрические соотношения и корректировку значений источника Al для достижения молярного отношения 10% Si/Al, выполняли процедуру синтеза согласно работам [17–19].

*Синтез катализаторов, содержащих платину.* Катализаторы с 1 мас. % Pt получали пропиткой носителей – Al–Ti–MSU или Ti–MSU (Si/Ti = 10, 30 и 49) – платиноводородной кислотой  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Merck) соответствующей концентрации. Синтезированные катализаторы получили названия, приведенные в табл. 1.

## ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА И АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ

**Определение характеристик катализаторов.** Для изучения физических характеристик каждого катализатора были использованы различные методы анализа, такие как рентгеновская флуо-

ресцентная спектроскопия (РФА, XRF) рентгенографический дифракционный анализ (РДА, XRD), термопрограммируемая десорбция аммиака ( $\text{NH}_3$ -TPD) и метод функциональной адсорбции по Брунауэру–Эммету–Тейлору (BET, БЭТ) [20–22].

Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью теста на адсорбцию азота (BET) и дополнительно определяли кислотность образцов с помощью анализа  $\text{NH}_3$ -TPD. Рентгенографический дифракционный анализ проводили на аппарате XRD (усовершенствованная модель D<sub>8</sub>, Германия) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $1.5^\circ$  до  $3^\circ$ . Для исследования и определения элементов, выделения различных типов компонентов и доказательства присутствия соединений в нанокристаллических структурах синтезированных катализаторов, был проведен XRF-анализ на аппарате X-MET (модель серии 8000). Оценку площади поверхности катализаторов осуществляли с помощью BET-анализа на аппарате Qwantachrome (ChemBET 3000, США).

**Лабораторная установка и рабочие условия.** В каждом опыте определенное количество катализатора помещали в металлический реактор с неподвижным слоем, расположенный внутри печи. Температуру печи повышали до определенного значения, необходимого для реакций. В этом исследовании изменяли отношение водорода к углеводороду с 5 до 25 (с шагом 5), чтобы проверить влияние отношения  $\text{H}_2/\text{HC}$  на производительность каждого синтезированного катализатора в реакции конверсии *n*-гептана. Для определения оптимальных рабочих условий для каждого синтезированного катализатора устанавливали давление, рав-

**Таблица 2.** Различные рабочие условия опытов

Параметр	Значение
Молярное отношение $\text{H}_2/\text{HC}$	5, 10, 15, 20, 25
Температура, °C	250–600
Давление	Атмосферное
WHSV (объемная скорость), ч <sup>-1</sup>	1.5, 2.5

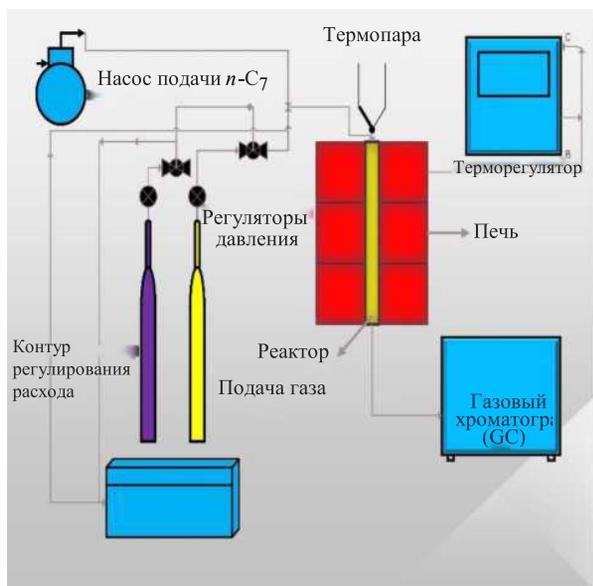


Рис. 1. Технологическая схема лабораторной установки.

ное 1 атм, и изменяли скорость подачи *n*-гептана и температуру с 1.5 до 2.5–1 и от 250 до 600°C, соответственно. Краткое описание рабочих условий, использованных в данной работе, представлено в табл. 2.

Общая схема установки и различных ее компонентов представлена на рис. 1. В состав установки входили: баллон с газообразным водородом, расходомер, устройство для впрыска жидкого сырья (производства NIKKISO, модель PSK-10), металлический реактор (расположен внутри печи) с внутренним диаметром 10 мм и длиной 10 см, программируемая термическая печь (ATRA) для обеспечения благоприятной температуры реакции, термопара, трубка из нержавеющей стали с термической рубашкой (для предотвращения конденсации продуктов в передаточной трубке) для передачи продуктов в газовый хроматограф (GC) в режиме онлайн. В GC, подключенном к выходу реактора, анализировали впрыскиваемый в него отработанный газ, направляя его через клапан ввода пробы газа (шестиходовой клапан). В ходе реакции конверсии *n*-гептана отработанный реакторный газ подвергали анализу несколько раз с произвольными интервалами времени. Примечательно, что жидкое сырье (*n*-гептан) и входящий газ (водород) смешивали с помощью трехходового клапана, расположенного над реактором, а после их прохождения через слой катализатора и завершения реакции

проводили анализ продуктов непосредственно в GC.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика синтезированных мезопористых катализаторов.** Рентгенографический дифракционный анализ мезопористых катализаторов. Рентгенографическая дифракция (XRD) – метод неразрушающего исследования, используемый для анализа структуры материалов [23]. XRD-тест позволяет, изучая кристаллическую структуру, определять кристаллические фазы, присутствующие в материале, и таким образом получать информацию о химическом составе. Измерения дифракции рентгеновских лучей использовали для исследования мезопористой структуры катализаторов, носителей и прокаленных катализаторов (кристаллических фаз). Результаты XRD-анализа проиллюстрированы на рис. 2 и 3. Угол характерных пиков во всех образцах напоминает углы характерных пиков мезопористых частиц, таких как MSU, представленные в различной литературе. Это подтверждает образование гексагональной структуры в синтезированных образцах. Сильное отражение, характерное для материалов на основе MSU, наблюдается как раз в районе 2°. Материалы, демонстрирующие этот пик с малым углом, предположительно обладают гексагональной симметрией ближнего действия с однородным диаметром пор. Пик  $d_{100}$  также смещен в область малых углов (ниже 2°). Наибольший пик имеет катализатор CAT-A. При увеличении содержания Ti в структурах других катализаторов неупорядоченность решетки увеличивается, что, в свою очередь, приводит к затуханию пиков. Соответственно, вышеупомянутые точки подтверждают правильность процедуры синтеза [6, 24, 25]. Сформировавшаяся при синтезе кристаллическая фаза представляет собой гексагональную призму, соответствующую коду 01-087-1527 из JCPDS. Наличие самого высокого содержания Ti в CAT-C и CAT-D и добавка Al в случае CAT-D вызывают уменьшение интенсивности пиков образца, что говорит об уменьшении упорядоченности решетки.

*Анализ катализаторов методами BET, NH<sub>3</sub>-TPD и XRF.* Анализ площади поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) используется в основном для изучения скорости адсорбции катализатора и оптимизации границы раздела

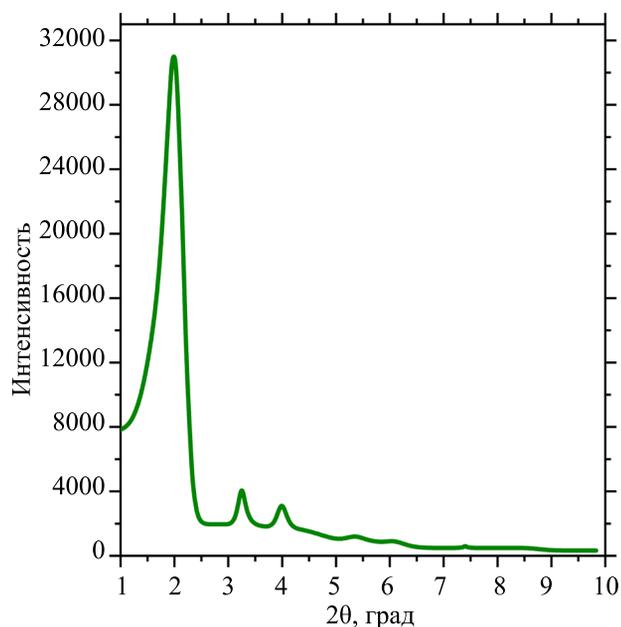


Рис. 2. XRD-анализ синтезированного мезопористого катализатора CAT-A.

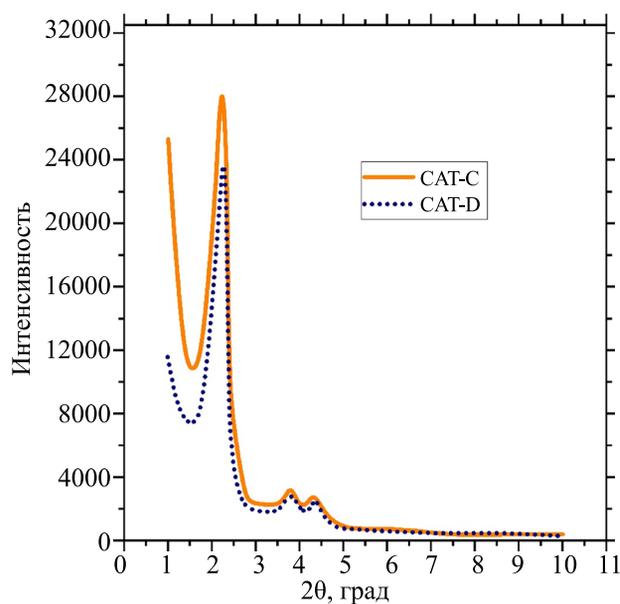


Рис. 3. XRD-анализ синтезированных мезопористых катализаторов CAT-C и CAT-D.

газ–твердое тело конечных продуктов. Анализаторы площади поверхности методом ВЕТ выполняют многоточечные или односточечные измерения на основе уравнений теории ВЕТ [26, 27]. Для исследования текстурных свойств пористых участков катализатора использовалась физическая адсорбция азота. Адсорбционно-десорбционная характеристика образцов была идентичной. В табл. 3 показаны площадь поверхности и объем пор некоторых образцов. Как видно из таблицы, все образцы имеют большую площадь поверхности. Удельная площадь поверхности материалов уменьшается с увеличением соотношения Ti и Al в структуре. У катализатора CAT-A соотношение Si/Ti составляет 49% и он имеет наибольшее значение площади поверхности. В CAT-D площадь поверхности и объем пор уменьшаются, тогда как диаметр пор увеличивается. Это связано с тем, что при увеличении количества гетероатомов (Ti и Al) часть мезопор, возможно, схлопывается, поры большего размера

образуются на границах между наночастицами, что приводит к уменьшению объема пор и площади поверхности. Фактически, добавление Ti и Al привело к тому, что в катализаторе CAT-D средний диаметр десорбционных пор больше. Аналогичным образом в катализаторах CAT-A и CAT-D наблюдались, соответственно, максимальный и минимальный объемы пор. Сила кислоты катализатора представлена температурой десорбции, а количества кислоты, соответствующие адсорбированному аммиаку, были приблизительно определены по площади под каждым из профилей десорбции. Как видно из табл. 3, количество аммиака, десорбированного из катализатора CAT-D, больше, чем из CAT-C.

XRF-анализ (рентгеновская флуоресценция), основанный на бомбардировке материала гамма-лучами или рентгеновскими лучами, широко используется для химического анализа и элементного анализа, в частности, при исследовании керамики,

Таблица 3. Результат анализа катализаторов методами ВЕТ и NH<sub>3</sub>-TPD

Образец	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр десорбционных пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	ммоль NH <sub>3</sub> /г катализатора при 250–350°C
CAT-A	1262.7	2.75	0.86	–
CAT-C	1134.5	2.92	0.83	0.13
CAT-D	441.7	3.41	0.37	0.52

**Таблица 4.** Результаты определения некоторых веществ в составе катализаторов методом XRF-анализа

Компонент	CAT-C	CAT-D
Na <sub>2</sub> O	0.74	–
MgO	0.59	0.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	9.58
SiO <sub>2</sub>	86.46	79.71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34	0.49
SO <sub>3</sub>	–	0.19
TiO <sub>2</sub>	10.42	8.87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.12

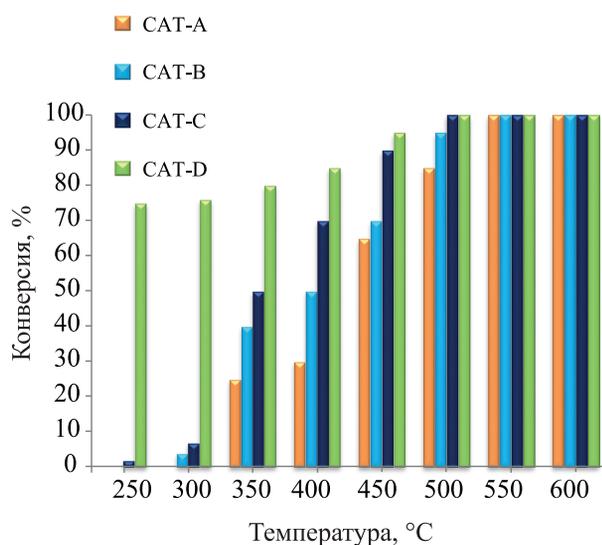
металлов и стекла [28]. В этой работе XRF-анализ применяли для определения различных веществ и элементов, присутствующих в катализаторах (табл. 4). Как показано в этой таблице, подтверждается присутствие Ti в структуре катализатора CAT-C (CAT-C в основном состоит из Si). В катализаторе CAT-D, который был синтезирован с использованием метода пост-синтеза, а не Ti, данные подтверждают присутствие Al в структуре катализатора. Следует отметить, что основным компонентом этого катализатора является Si.

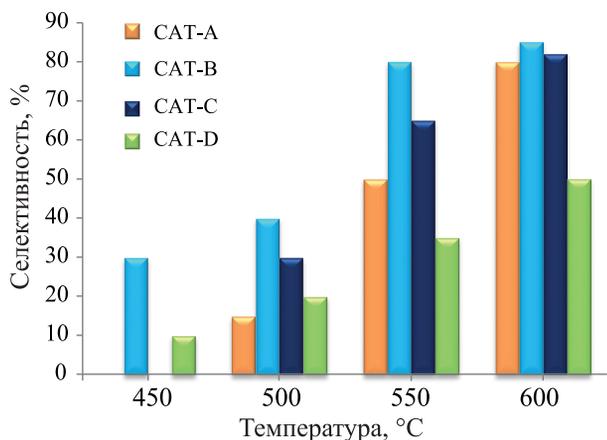
Метод анализа NH<sub>3</sub>-TPD – специфический тест для определения кислотности катализатора. Фактически, с учетом имеющихся в табл. 3 данных видно, что анализируемые образцы имеют соответствующую кислотность: присутствие Al и Ti в

катализаторе CAT-D приводит к увеличению его кислотности по сравнению с CAT-C.

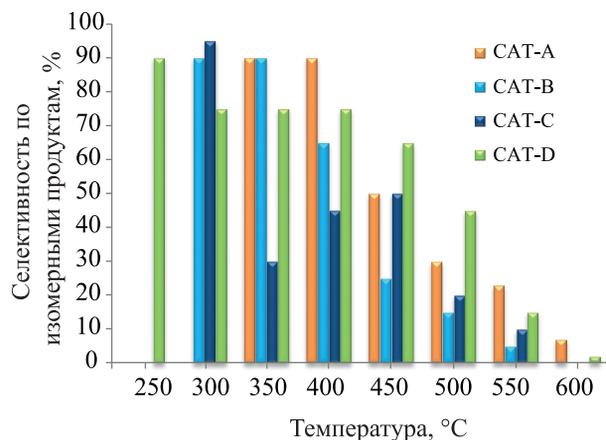
**Изучение активности катализаторов в реакции гидроконверсии *n*-гептана.** Результаты каталитической конверсии *n*-гептана в интервале температур 250–600°C представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, синтезированные катализаторы обладают очень высокой активностью. Для всех образцов активность линейно увеличивается с температурой. Судя по результатам, конверсия катализатора CAT-D менее чувствительна к колебаниям температуры, в то время как для других случаев она значительно изменяется при повышении температуры. Так, при низких температурах (250 и 300°C) все катализаторы (за исключением CAT-D) имеют очень низкую конверсию. Фактически, только катализатор CAT-D имеет высокий процент конверсии при низких температурах (250 и 300°C). При промежуточной температуре (350–400°C) образцы CAT-D и CAT-C имеют более высокий процент конверсии по сравнению с CAT-A и CAT-B. В диапазоне 450–500°C процент конверсии всех образцов превышает 50%. Как показано на рисунке, при температуре выше 500°C все образцы демонстрируют полную конверсию. Следует отметить, что при такой температуре происходит крекинг. В целом, благодаря адекватной кислотности (в результате присутствия Al и Ti) катализатор CAT-D имеет высокий процент конверсии в широком диапазоне температур. Результаты показывают, что температура является подходящим параметром для увеличения процента конверсии.

Селективность катализаторов по продуктам крекинга при температуре выше 450°C показана на рис. 5. Продукты крекинга при более низких температурах не наблюдались ни для одного образца катализатора. На рисунке видно, что тенденция к образованию продуктов крекинга на всех катализаторах увеличивается с повышением температуры (как правило, крекинг происходит при высоких температурах). Этот случай можно отнести к последовательно протекающим реакциям каталитической конверсии. Видно, что при температурах ниже 500°C крекинг незначительный, что является положительным показателем качества катализаторов. На катализаторе CAT-D скорость увеличения образования продуктов крекинга с повышением температуры ниже, чем на других образцах,

**Рис. 4.** Зависимость конверсии *n*-гептана на различных синтезированных образцах от температуры (WHSV = 1.5 ч<sup>-1</sup>).



**Рис. 5.** Селективность продуктов гидрокрекинга в зависимости от температуры на различных синтезированных катализаторах (WHSV = 1.5).



**Рис. 6.** Зависимость селективности синтезированных катализаторов по продуктам гидроизомеризации от температуры (WHSV = 1.5 ч<sup>-1</sup>).

поэтому его селективность к продуктам крекинга при более высоких температурах ниже, чем у других катализаторов. Фактически, при использовании катализатора CAT-D образуется меньшее количество продуктов крекинга при 600°C, что свидетельствует о хорошей стабильности и технологических характеристиках этого катализатора. С другой стороны, селективность катализатора CAT-C к продуктам крекинга весьма чувствительна к температуре, так что при 450°C на катализаторе CAT-C почти не производится продуктов крекинга, в то время как при 600°C его селективность к продуктам крекинга в два раза выше, чем у катализатора CAT-D, в то время как на катализаторе CAT-B при всех температурах образуется большее количество продуктов крекинга, что делает его худшим катализатором среди синтезированных. В итоге, с точки зрения образования продуктов крекинга, катализатор CAT-D является лучшим. С точки зрения образования продуктов крекинга лучшие катализаторы располагаются в следующем порядке: CAT-D, CAT-A, CAT-C и CAT-B.

Селективность катализаторов для изомерных продуктов показана на рис. 6. Из рисунка видно, что при низких и высоких температурах селективность катализатора CAT-D в отношении изомерных продуктов выше, чем у других образцов. Это можно объяснить балансом между кислотными и металлическими центрами образца (идеальностью катализатора). При умеренных температурах на

всех образцах катализаторов получают разветвленные продукты, что свидетельствует о высокой активности катализаторов. Результат исследования распределения этих продуктов конверсии показывает, что соотношение моноразветвленных изомеров выше, чем многоветвленных изомеров, что может быть связано с большим размером молекул многоветвленных изомеров. Фактически, образование, диффузия и десорбция этих соединений через поры большинства мезопористых катализаторов проходят довольно трудно, что может привести к образованию большего количества продуктов конверсии при достаточно высоких температурах. При 250°C катализатор CAT-D, безусловно является лучшим с точки зрения селективности образования изомерных продуктов (90.4%), в то время как на CAT-A, CAT-B и CAT-C не образуется никаких продуктов изомеризации. При температуре 300°C катализаторы CAT-B, CAT-C и CAT-D обладают высокой селективностью в отношении изомерных продуктов, в то время как CAT-A не обладает приемлемой селективностью в их отношении. Фактически, на катализаторе CAT-A изомерные продукты начинают образовываться при 350°C. Стабильность катализатора CAT-D действительно приемлема в широком диапазоне температур, т.к. образец проявляет высокую селективность по изомерным продуктам в диапазоне температур от 250 до 500°C. На рисунке видно, что все катализаторы при высоких температурах (600°C) уже не облада-

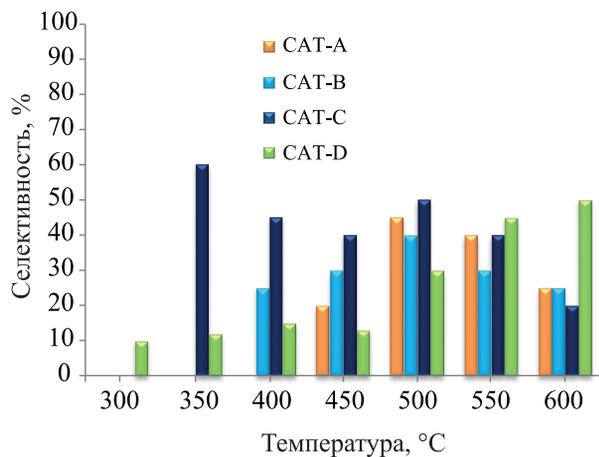


Рис. 7. Зависимость селективности образования продуктов ароматизации от температуры на различных катализаторах (WHSV = 1.5 ч<sup>-1</sup>).

ют приемлемой селективностью к изомерным продуктам. Оптимальная температура гидроизомеризации составляет от 350 до 450°C.

**Изучение активности катализаторов в реакции синтеза ароматических соединений.** Зависимость селективности образования продуктов ароматизации (толуол) от температуры на различных катализаторах показано на рис. 7. Ароматические соединения образуются обычно по реакции дегидрирования с последующей циклизацией насыщенных углеводородов. Дегидрирование с циклизацией – реакция, протекающая по бифункциональному механизму в условиях риформинга. Согласно этому механизму сначала на металлических центрах исследуемых катализаторов дегидрируются парафины с образованием олефинов. Последние протонируются за счет иммиграции в соседние кислотные центры с образованием ионов карбония 2-го типа. Вышеупомянутые ионы циклизуются на кислотных центрах и образуют циклические олефины с пятью атомами углерода. Затем происходит их изомеризация на кислотных центрах в шестичленный цикл. Циклогексан и циклогексадиен (разветвленный или неразветвленный) дегидрируются с образованием ароматических углеводородов. Реакция гидрирования–дегидрирования протекает на металлических центрах намного быстрее, чем реакция изомеризации на кислотных центрах. Таким образом, изомеризация – стадия, регулирующая скорость реакции. Как показано на рис. 7, при повышении температуры селективность катализатора

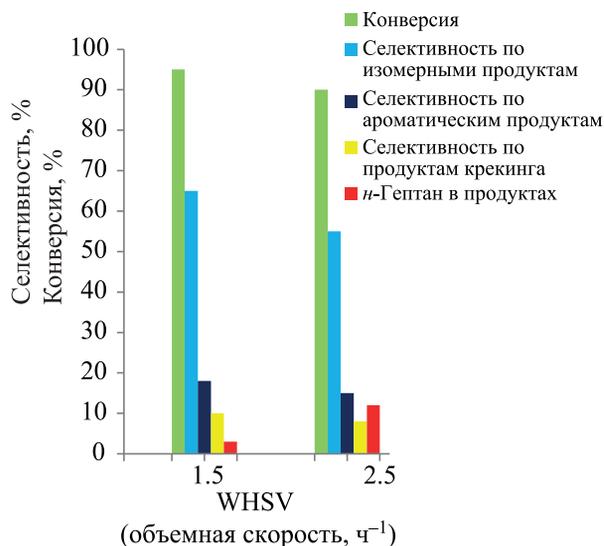
CAT-D в отношении ароматических продуктов линейно возрастает. Этот катализатор – единственный из всех образцов, при использовании которого образуются ароматические продукты уже при 300°C. С другой стороны, даже при самой высокой температуре (600°C) на этом же катализаторе получают больше ароматических продуктов, чем на других образцах. Интересно отметить, что в диапазоне от 350 до 600°C селективность катализатора CAT-C по ароматическим продуктам снижается. Фактически, на этом катализаторе получают наибольшее количество толуола при 350°C. На катализаторах CAT-A и CAT-B максимум образования толуола достигается в диапазоне от 400 до 600°C. Фактически, в диапазоне от 400 до 500°C образование ароматических продуктов растет с повышением температуры; в интервале от 500 до 600°C количество получаемого ароматического продукта уменьшается. Показано, что максимальное количество толуола образуется на образцах CAT-A и CAT-B при 500°C.

**Влияние объемной скорости (WHSV) на производительность катализаторов.** Из предыдущих разделов ясно, что катализатор CAT-D имеет наилучшие характеристики среди всех образцов с точки зрения конверсии и селективности. В этом разделе будет показано влияние количества сырья на общую производительность катализатора CAT-D. Влияние WHSV (количество сырья, подаваемого в реактор через катализатор в единицу времени) на производительность катализатора CAT-D при атмосферном давлении и температуре 450°C показано на рис. 8. Видно, что при увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч<sup>-1</sup>, общая конверсия снижается, хотя по-прежнему превышает 90%. Это связано с тем, что при более высоком значении WHSV время контакта уменьшается, поэтому сырье не успевает превратиться в продукты. Селективность по продуктам изомеризации и крекинга снижается с 64.69 до 56.7% и с 18.4 до 15.1%, соответственно. Как показано на рисунке, селективность по продуктам изомеризации при более высоком значении WHSV все еще высока, что подтверждает пригодность катализатора CAT-D для процесса гидроконверсии. Фактически, металлические и кислотные центры катализатора CAT-D хорошо сбалансированы, что делает его идеальным бифункциональным катализатором. С другой стороны, присутствие сырья (неочищенный *n*-гептан) в продуктах увеличивается с

3.5 до 11.5%, что связано с сокращением времени контакта сырья с кислотно-металлическими центрами катализатора, которое было вызвано увеличением WHSV. В целом, при увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч<sup>-1</sup> конверсия и селективность (по изомерам, ароматическим углеводородам и продуктам крекинга) снижаются, а присутствие неочищенного сырья в продуктах увеличивается. Хотя конверсия и селективность снижаются из-за более быстрого протекания процесса и приемлемого процента конверсии и селективности при более высоком значении WHSV, значение WHSV = 2.5 ч<sup>-1</sup> представляется наиболее приемлемым.

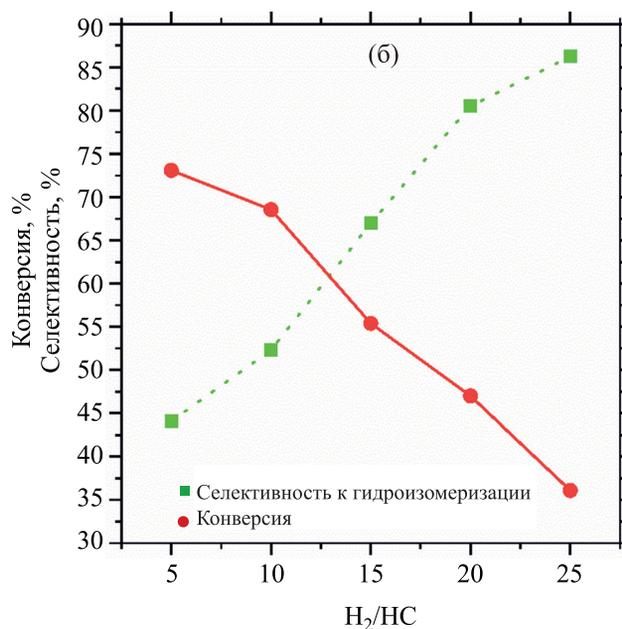
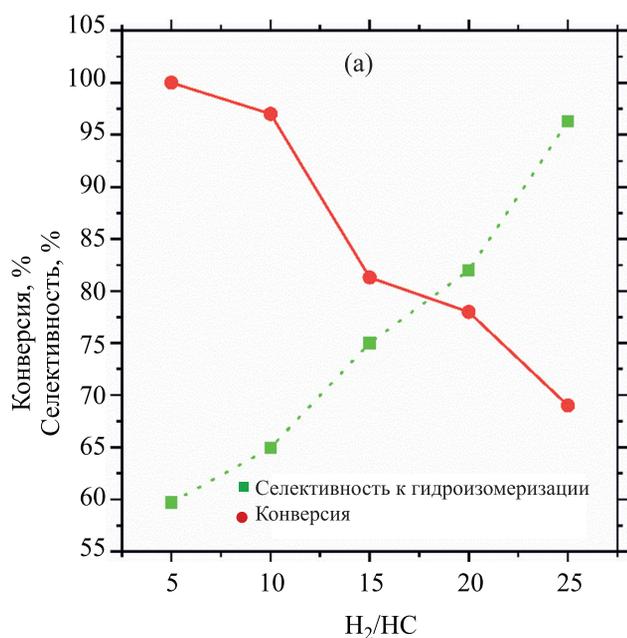
**Влияние отношения водорода к углеводороду на производительность катализаторов.** Как показано в предыдущих разделах, катализатор CAT-D показывает значительный потенциал для гидроконверсии *n*-гептана. Наилучшая температура с разных точек зрения (конверсия, селективность и активность) составляет 450°C. Необходимо отметить, что больше, чем температура и WHSV, на производительность катализатора и эффективность всей системы в целом влияет количество водорода, входящего в состав сырья.

В этой части работы будет подробно рассмотрено влияние различных соотношений водорода и углеводорода на эффективность катализатора. Вли-



**Рис. 8.** Зависимость активности и селективности катализатора CAT-D в конверсии *n*-гептана при температуре 450°C и давлении 1 атм от величины объемной скорости.

яние различных молярных соотношений водорода к углеводороду (5, 10, 15, 20 и 25) на характеристики катализатора CAT-D при различных рабочих условиях показано на рис. 9а и б. На рис. 9а показано изменение конверсии и селективности при значении WHSV, равном 1.5 ч<sup>-1</sup>, а на рис. 9б представле-



**Рис. 9.** Зависимость конверсии и селективности *n*-гептана на катализаторе CAT-D от молярного отношения водорода к углеводороду (H<sub>2</sub>/HC) при 450°C и различных WHSV: (а) 1.5 ч<sup>-1</sup>, (б) 2.5 ч<sup>-1</sup>.

ны те же переменные при значении WHSV, равном  $2.5 \text{ ч}^{-1}$ . На обоих рисунках с увеличением молярного отношения водорода к углеводороду общая конверсия медленно и непрерывно уменьшается, в то время как селективность по продуктам изомеризации увеличивается. Фактически, присутствие водорода увеличивает активность катализатора и снижает образование кокса. При проведении эксперимента с более низким значением WHSV ( $1.5 \text{ ч}^{-1}$ ) наклон кривых конверсии и селективности более пологий, что является результатом большего времени пребывания. Фактически, при более высоком значении WHSV время пребывания меньше, что приводит к резкому снижению конверсии и резкому увеличению селективности за счет увеличения молярного отношения водорода к углеводороду. В итоге, хотя при увеличении молярного отношения водорода к углеводороду конверсия снижается, селективность по продуктам в реакции гидроизомеризации увеличивается, что позволяет определить оптимальное значение отношения водорода к углеводороду. Оказывается, что оно находится в диапазоне от 10 до 12. Это соотношение изменяется в соответствии с WHSV. Когда WHSV стремится к  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ , оптимальное значение отношения водорода к углеводороду стремится к 10. Точно так же, когда WHSV стремится к  $2.5 \text{ ч}^{-1}$ , оптимальное значение отношения водорода к углеводороду стремится к 12.

## ВЫВОДЫ

– При определении оптимального отношения Si/Ti в исходном геле может быть достигнута максимальная эффективность мезопористых катализаторов MSU в процессе гидроконверсии *n*-гептана. Результат характеристического анализа показал, что при низком отношении кремния к титану (Si/Ti) (или увеличении количества Ti в структуре) кислотность и активность катализаторов увеличиваются. При этом из-за разрушения структуры уменьшаются удельная площадь и объем пор. При увеличении отношения кремния к титану связи и функциональные группы, представленные в структуре, существенно не изменяются. Отношение кремния к титану в мезопористых центрах определяет такие кислотные свойства, как количество, сила и тип кислотных центров. Между тем, кислотные свойства играют очень важную роль в определении селективности по различным продук-

там. Получение многоветвленных изомерных соединений, а также образование бензола – важное преимущество этих мезопористых катализаторов. Похоже, что мезопористая структура и кислотные свойства этих соединений существенно влияют на каталитические процессы. Собственно, высокая активность этих соединений может быть объяснена высокой удельной поверхностью (обуславливающей высокую дисперсность металлической фазы) и наличием мезопористой структуры в химическом соединении (что приводит к увеличению скорости диффузии, увеличению скорости переноса реагентов и увеличению количества продуктов в порах катализатора).

– Оценка эффективности различных катализаторов показывает, что конверсия *n*-гептана на всех образцах значительно увеличивается при повышении температуры. При этом самая высокая конверсия при каждой отдельной температуре достигается на катализаторе CAT-D. Конверсия на этом катализаторе, который благодаря алюминиевому компоненту отличается от других, составляет 75% даже при самой низкой температуре данного исследования ( $250^\circ\text{C}$ ), что делает этот образец действительно ценным. С точки зрения конверсии, порядок лучших катализаторов следующий: CAT-D, CAT-C, CAT-B и CAT-A. Необходимо отметить, что, хотя катализатор CAT-D имеет наилучшие характеристики по конверсии *n*-гептана, из-за уменьшения отношения кремния к титану данный катализатор будет обладать меньшей стабильностью в процессе опыта.

– С повышением температуры на всех катализаторах увеличивается тенденция к образованию продуктов крекинга. Количество этих продуктов, производимых на катализаторах CAT-A, CAT-B и CAT-C, при повышении температуры резко увеличивается, в то время как на катализаторе CAT-D оно повышается плавно. Следовательно, с точки зрения получения продуктов крекинга катализаторы располагаются по степени эффективности в следующем порядке: CAT-D, CAT-A, CAT-C и CAT-B.

– При низких и высоких температурах селективность катализатора CAT-D в отношении образования изомерных продуктов выше, чем у других образцов. При температуре  $250^\circ\text{C}$  катализатор CAT-D, безусловно, лучший с точки зрения селективного образования изомерных продуктов, в то

время как на САТ-А, САТ-В и САТ-С таковых не образуется. Стабильность катализатора САТ-Д в реакции гидроизомеризации остается на высоком уровне в широком диапазоне температур, он показывает также высокую селективность к изомерным продуктам при 250–500°C.

– При повышении температуры селективность катализатора САТ-Д к образованию ароматических продуктов линейно возрастает. Этот катализатор – единственный из всех образцов, при использовании которого уже при 300°C образуются ароматические соединения. И даже при самой высокой температуре (600°C) при его использовании в продуктах конверсии *n*-гептана больше ароматических продуктов, чем на других образцах. А в диапазоне от 350 до 600°C селективность катализатора САТ-С по ароматическим продуктам снижается. Кроме того, образование толуола на катализаторах САТ-А и САТ-В в диапазоне от 400 до 600°C проходит через максимум при 500°C.

– При увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч<sup>-1</sup> конверсия и селективность (по изомерам, ароматическим углеводородам и продуктам крекинга) снижаются, а присутствие неочищенного сырья в продуктах увеличивается. Значение WHSV = 2.5 ч<sup>-1</sup> представляется наиболее приемлемым.

– При увеличении отношения водорода к углеводороду процент конверсии *n*-гептана снижается, одновременно с увеличением селективности катализатора по продуктам изомеризации. Похоже, что оптимальное значение отношения водорода к углеводороду составляет от 10 до 12, которое изменяется в соответствии с изменением WHSV.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Milad Bahrami, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8580-9260>

Sadra Mahmoudi, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6445-523X>

Touba Namoule, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1738-6785>

Masoud Aghajani, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1743-4369>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedyna M., Śliwa M., Jaroszevska K., Trawczyński J. Effect of zeolite amount on the properties of Pt/(AISBA-15+ Beta zeolite) micro-mesoporous catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane // *Fuel*. 2020. V. 280. P. 118607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118607>
2. Regali F., Liotta L.F., Venezia A.M., Montes V., Boutonnet M. Järås S. Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of *n*-hexadecane // *Catal. Today*. 2014. V. 223. P. 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.028>
3. Zhai M., Li L., Ba Y., Zhu K., Zhou X. Fabricating ZSM-23 with reduced aspect ratio through ball-milling and recrystallization: Synthesis, structure and catalytic performance in *n*-heptane hydroisomerization // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.039>
4. Dias T., Oliveira R., Saraiva P., Reis M.S. Predictive analytics in the petrochemical industry: Research Octane Number (RON) forecasting and analysis in an industrial catalytic reforming unit // *Comput. Chem. Eng.* 2020. V. 139. P. 106912. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106912>
5. Gao L., Shi Z., Liu Y., Zhao Y., Liu Q., Xu C., Bai P., Yan Z. Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on micro-mesopore formation for Pt/Beta-MCM-41 via NaOH treatment and the catalytic performance in *n*-heptane hydroisomerization // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 108. P. 042105. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/4/042105>
6. Vickers N.J. Animal communication: When I'm calling you, will you answer too? // *Current Biology*. 2017. V. 27. P. R713–R715. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.05.06>
7. Martens J.A., Verboekend D., Thomas K., Vanbutsele G., Pérez-Ramírez J., Gilson J.-P. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite // *Catal. Today*. 2013. V. 218–219. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.041>
8. Parsafard N., Peyrovi M., Jarayedi M. Catalytic study and kinetic modeling of the *n*-heptane isomerization over Pt/Al-HMS/HZSM-5 hybrid catalysts // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 6389–6396. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00657>
9. Guisnet M., Alvarez F., Giannetto G., Perot G. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-heptane on Pth zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites // *Catal. Today*. 1987. V. 1. P. 415–433. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80007-X](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80007-X)

10. Fedyna M., Śliwa M., Jaroszevska K., Kępiński L., Trawczyński J. Procedure for the synthesis of Al-SBA-15 with high aluminium content: Characterization and catalytic activity // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 292. P. 109701. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109701>
11. Yao M., Wang H., Zheng Z., Yue Y. Experimental study of *n*-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions // *Fuel*. 2010. V. 89. P. 2191–2201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.008>
12. Mahmoudi S., Hashemi Shahraki B., Aghajani M. Experimental and theoretical investigation of CO<sub>2</sub> and air bubble rising velocity through kerosene and distilled water in bubble column // *J. Disper. Sci. Technol.* 2019. V. 40. P. 33–42. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.146446>
13. Mahmoudi S., Shahraki B.H., Aghajani M. Correction of terminal velocity prediction model for CO<sub>2</sub>-kerosene and air-kerosene systems by artificial intelligence // *Software Engineering*. 2017. V. 5. № 5. P. 65–71. <https://doi.org/10.11648/j.se.20170505.11>
14. Yang Q., Gao X.J., Feng R., Li M.J., Zhang J.F., Zhang Q.D., Han Y.Z., Tan Y.S. MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation // *J. Fuel Chem. Technol.* 2019. V. 47. P. 934–941. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(19\)30038-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30038-6)
15. Jiang H., Guan B., Lin H., Huang Z. Cu/SSZ-13 zeolites prepared by in situ hydrothermal synthesis method as NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: Influence of the Si/Al ratio on the activity and hydrothermal properties // *Fuel*. 2019. V. 255. P. 115587. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.170>
16. Marino D., Gallegos N.G., Bengoa J.F., Alvarez A.M., Cagnoli M.V., Casuscelli S.G., Herrero E.R., Marchetti S.G. Ti-MCM-41 catalysts prepared by post-synthesis methods: Limonene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Catal. Today*. 2008. V. 133. P. 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.111>
17. Yang G., Han J., Huang Y., Chen X., Valtchev V. Busting the efficiency of SAPO-34 catalysts for the MTO conversion by post-synthesis methods // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 2022–2027. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.028>
18. Matheron M., Bourgeois A., Gacoin T., Brunet-Bruneau A., Albouy P.-A., Boilot J.-P., Biteau J., Lacan P. Mesoporous 3D-hexagonal organosilicate films: Post-synthesis grafting vs. direct synthesis // *Thin Solid Films*. 2005 (Volume date 2006). V. 495. P. 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.262>
19. Hamoule T., Peyrovi M., Rashidzadeh M., Toosi M. Catalytic reforming of *n*-heptane over Pt/Al-HMS catalysts // *Catal. Commun.* 2011. V. 16. P. 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.020>
20. Lei H., Song Z., Tan D., Bao X., Mu X., Zong B., Min E. Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 214. P. 69–76. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00481-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00481-1)
21. Bigey C., Hilaire L., Maire G. Catalysis on Pd/WO<sub>3</sub> and Pd/WO<sub>2</sub>: Effect of the modifications of the surface states due to redox treatments on the skeletal rearrangement of hydrocarbons: Part I. Physical and chemical characterizations of catalysts by BET, TPR, XRD, XAS, and XPS // *J. Catal.* 1999. V. 184. P. 406–420. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2466>
22. Hesse D., Hoffmeister M. Advantages and problems in characterizing SLP-catalysts by BET-surface area measurements. 10<sup>th</sup> Intern. Symp. on Chemical Reaction Engineering, Basle, Switzerland, 29 August – 1 September 1988, 1988. P. 2263–2268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036969-3.50081-6>
23. Mirza M., Walls J., Jayaweera S. Thermal analysis and xrd studies on catalyst supports of potassium tungsten bronze and potassium magnesium titanium oxide // *Thermochimica Acta*. 1989. V. 152. P. 203–213. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85390-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85390-0)
24. Chai Z.B., Lü E.J., Zhang H.K., Ren J. Effect of ethanol on the isomerization of *n*-heptane over Pt/SAPO-11 and Pt/ZSM-22 catalysts // *J. Fuel Chem. Technol.* 2014. V. 42. P. 207–211. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60014-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60014-1)
25. Albayati T.M., Doyle A.M. SBA-15 supported bimetallic catalysts for enhancement isomers production during *n*-heptane decomposition // *Int. J. Chemical Reactor Eng.* 2014. V. 12. P. 1–10. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2013-0120>
26. Chica A., Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline // *J. Catal.* 1999. V. 187. P. 167–176. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2601>
27. Kaur B., Tumma M., Srivastava R. Transition-metal-exchanged nanocrystalline ZSM-5 and metal-oxide-incorporated SBA-15 catalyzed reduction of nitroaromatics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 11479–11487. <https://doi.org/10.1021/ie401059s>
28. Cambor M., Corma A., Valencia S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // *Microporous and mesoporous Mater.* 1998. V. 25. P. 59–74. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00172-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00172-3)