

УДК 541.128

Павлюченко А. А., Гасвська Т. А.  
Національний авіаційний університет, Київ

## ВПЛИВ ПРИРОДИ КИСЛОТНОСТІ ПОВЕРХНІ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА НА ПЕРЕБІГ ПРОЦЕСУ РИФОРМІНГУ Н-ГЕПТАНУ

*Стаття присвячена дослідженню природи кислотності поверхні оксидного хром-лантан-цирконієвого гетерогенного каталізатора. Отримані результати в подальшому можуть бути базою для розробки ефективного каталізатора риформінгу лінійних алканів у ароматичні сполуки.*

Виробництво автомобільних бензинів і ароматичних вуглеводнів, які є сировиною для органічного синтезу, є однією з багатотоннажних і найважливіших складових нафтопереробки. Потреба в автомобільних бензинах і ароматичних вуглеводнях є значною, а вміст останніх у нафтовій сировині недостатній, тому вдосконалення процесу виробництва бензинів зводиться до збільшення виходу вуглеводнів, що підвищують октанове число (ароматичних вуглеводнів і алканів з розгалуженою будовою). Практично на всіх вітчизняних і зарубіжних нафтопереробних заводах є установки каталітичного риформінгу [1].

Сучасні процеси нафтопереробки і нафтохімії ґрунтуються на каталітичних процесах. Каталітичний риформінг є одним з базових процесів нафтопереробки, що дозволяють отримувати високооктанові компоненти моторних палив та індивідуальні ароматичні вуглеводні. Рівень технології процесу, його технічна і економічна ефективність багато в чому зумовлюють ефективність нафтопереробки в цілому. У зв'язку з цим в економічно розвинених країнах приділяється особлива увага вдосконаленню технологій риформінгу і розробці більш ефективних каталізаторів [2].

Одним з найбільш ефективних і поширених методів підвищення якості пального є процес каталітичного риформінгу легких бензинових фракцій, що містять вуглеводні  $C_4$ - $C_8$ . Відомо, що ці реакції відбуваються на поверхні каталізаторів, які мають кислотні центри певної природи і сили.

Для того, щоб подолати низьку реакційну здатність алканів до ізомеризації

використовуються рідкі або тверді кислотні каталізатори, що містять благородні метали [3].

Сьогодні здійснюється пошук заміни платини в каталізаторі каталітичного риформінгу. Спроби зменшення вмісту платини в каталізаторі без погіршення його активності і каталітичних властивостей, часом зводяться нанівець зміною ситуації на ринку металів у бік збільшення ціни.

Мета даної роботи полягала в отриманні більш докладної інформації про механізм ароматизації на оксидних хром-лантан-цирконієвих каталізаторах при дослідженні поведінки реакції риформінгу н-гептану. Досліди проводили на трьох зразках каталізаторів.

Каталізатори готували шляхом просочення аморфного гідроксиду цирконію 10%-им водним розчином  $(NH_4)_2CrO_4$  (зразок 1) і легованого 5,0 мас. %  $La_2O_3$  (зразок 2) та 10 мас. %  $La_2O_3$  (зразок 3), причому рН розчину підтримували на рівні 10 додаванням аміаку. Надлишок води повільно випаровується при 50-60 °С при перемішуванні. Отримані продукти прожарювали при 600 °С протягом 4 год на повітрі.

Для визначення оптимального температурного режиму проведення реакції риформінгу було проведено термодинамічні розрахунки. За модельну реакцію риформінгу обрано реакцію перетворення гептану в толуол, тобто реакцію дегідроциклізації. Небажаним напрямком перебігу даної реакції є крекінг гептану.

Внаслідок крекінгу гептану можуть бути одержані бутан і пропілен. Нижче наведено обидві реакції:

Результати обчислень наведено на рис.1:

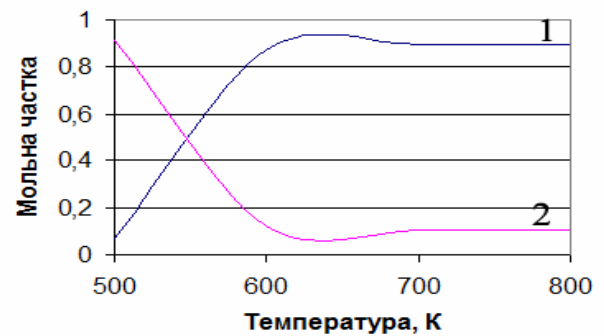
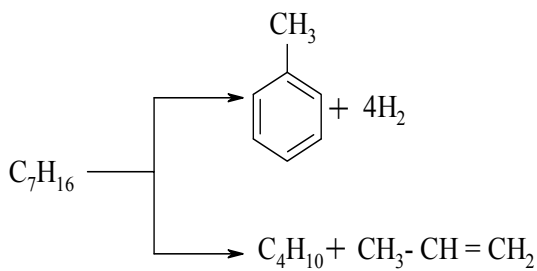


Рис.1 Залежність виходу продуктів крекінгу та толуолу від температури для процесу риформінгу гептану: 1 – продукти крекінгу, 2 – толуол

З рис.1 можна зробити висновок, що цільова реакція – утворення толуолу, найкраще проходить за температури 500 К і після її досягнення вихід толуолу починає зменшуватись. В той же час, продукти крекінгу мають більший вихід зі збільшенням температури в системі.

Таким чином, підвищення температури реакції вище 500 К є небажаною, оскільки

призводить до збільшення виходу побічних продуктів і зменшення виходу цільових. Оптимальна температура для проведення процесу каталітичного риформінгу гептану є близькою до 500 К.

Реакцію риформінгу гептану було досліджено в проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора в установці, схему якої наведено на рис. 2.

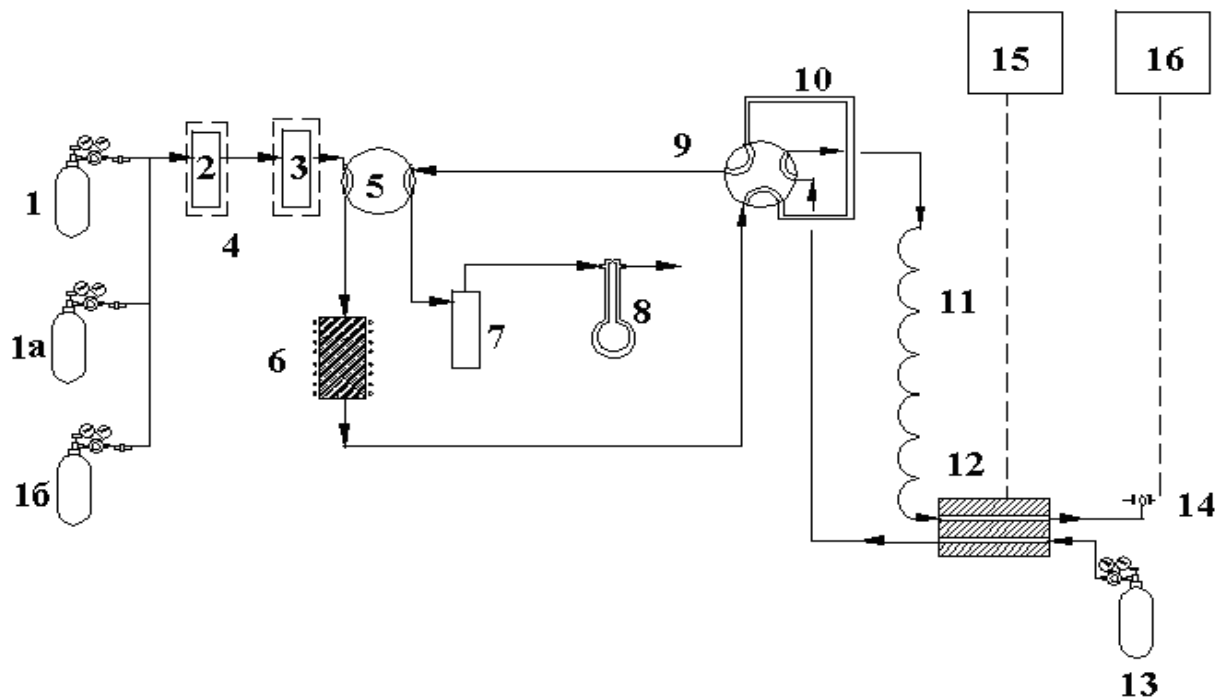


Рис.2. Схема дослідної установки для вивчення властивостей каталізатора в процесі риформінгу гептану:  
 1,13 – балон з гелієм, 1a - балон з воднем, 16 – балон з киснем, 2 – випарювач з гептаном, 3 – конденсатор, 4 – термостат, 5 – шестиходовий кран, 6 – реактор у термостаті, 7 – уловлювач продуктів, 8 – реометр, 9 – кран-дозатор, 10 – калібрований об'єм, 11 – хроматографічна колонка, 12 – катарометр, 14 – полум'яно-іонізаційний детектор, 15 та 16 – потенціометри

Установка складається з трьох основних блоків:

- 1) блок підготовки реакційної суміші;
- 2) реакторний блок та
- 3) блок аналізу продуктів.

Реакцію проводили при нормальному тиску в межах температур 550-570 °С. Як газ-носії

використовували водень (витрата 4,5 л/год). Маса каталізатора 10 г, швидкість потоку реакційної суміші 10 ммоль/ год.

Продукти реакції аналізувалися он-лайн газовим хроматографом, обладнаним полум'яно-іонізаційним детектором та катарометром.

Результати дослідів наведено в табл.1.

Таблиця 1

**Результати дослідження гетерогенно-каталітичного риформінгу гептану на зразках оксидного хром-лантан-цирконієвого каталізатора**

	Каталізатор		
	ZrO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5% мас.)	ZrO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% мас.)
Ступінь перетворення, %	40,3	70,5	79,4
Селективність, %			
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	2,0	1,5	13,0
C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	15,2	7,5	10,6
бензол	30,8	31,5	26,0
толуол	52,0	59,5	50,4
Вихід ароматичних сполук, %	21,3	64,1	60,7
Вихід продуктів крекінгу, %	6,9	6,3	18,7

Для визначення кількості і сили кислотних центрів на поверхні каталізатора, було досліджено температурно-програмовану десорбція (ТПД) аміаку.

Результати дослідів наведено на рис.3.

З рис.3 видно, що присутність промоторів у зразках не змінювала профілі ТПД: спектр складається з двох піків з максимумами при 600 та 880 К. З цього можна зробити висновок про присутність на поверхні каталізаторів двох типів центрів.

Порівнюючи результати перетворення гептану на різних зразках каталізатора, видно що зразок 3, на якому є найбільша кількість сильних кислотних центрів, проявляє більші крекуючі властивості: на цьому каталізаторі утворюється найбільша кількість продуктів крекінгу, а саме, 13,0% C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> та 10,6% C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, тобто вихід продуктів крекінгу складає 18,7 %.

Вихід ароматичних продуктів є найбільшим для зразка 2, який має найбільшу кількість центрів меншої сили (температура піка 600К). Отже, можна припустити, що саме ці кислотні центри є відповідальними за утворення ароматичних сполук.

Звичайно, для визначення природи цих центрів потрібні подальші дослідження, зокрема із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії, щоб визначити природу цих центрів, а саме, чи належать вони до бренстедовських (протоно-донорних), або до льюїсовських (електроно-акцепторних) центрів.

Порівнюючи результати перетворення н-гептану на різних зразках каталізаторів, видно, що каталізатор, який промотований 10%-им розчином оксиду лантану, має найбільшу кількість активних кислотних центрів і він проявляє найбільші крекуючі властивості.

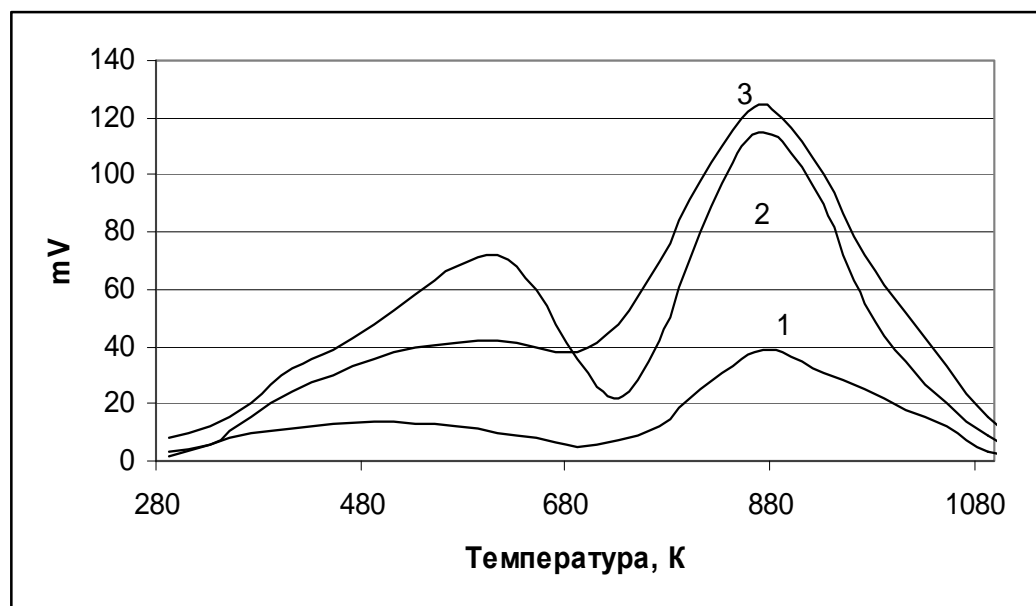


Рис.3. Спектри програмованої термодесорбції аміаку, адсорбованого, відповідно, на зразках каталізатора 1, 2 та 3. Швидкість підвищення температури 10 К/хв

#### Список літератури

Вихід ароматичних продуктів є найбільшим для каталізатора, який промотований 5%-им розчином оксиду лантану. Цей каталізатор має найбільшу кількість центрів меншої сили (температура піка десорбції аміаку 600 К).

Отже, можна зробити припущення, що за вихід ароматичних сполук відповідають кислотні центри меншої сили.

Автор висловлює глибоку вдячність доктору хімічних наук, професору кафедри хімії і хімічної технології Інституту екологічної безпеки НАУ Ю.В. Білокопитову за допомогу при виконанні роботи.

1. *Мирошникова Д.А., С.М. Леденёв.* Усовершенствование каталитической системы риформинга бензиновой фракции // В мире научных открытий.- 2010.- №4 (10) – Ч. 6 – 68 с.

2. *Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т., Ветрова Т.К., Ковнев А.* Разработка цеолитсодержащего катализатора риформинга // Катализ в промышленности. – 2010. – № 6. – С. 29-34.

3. *Ливенцев В. Т.* Разработка алюмоплатиновых катализаторов риформинга углеводородов. Автореф. дис. доктора хім. наук // Саратов, 2003 –15 с.

4. *Ткачев С.А., Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И., Сороко В. Е.; Под ред. Проф. И. П. Мухленова.* Технология катализаторов.// – Л.: Химия, 1989 – 272 с.

5. *Дуплякин В.К.* Модельные и промышленные катализаторы: методы их синтеза и конструирования. Научные основы приготовления и технологии катализаторов // Новосибирск: ИК СО РАН, 1996. С. 7-34.