

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ГЕПТАНА НА МЕЗОПОРИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/MSU. ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕНТРОВ И ВРЕМЕНИ КОНТАКТА

© 2023 г. Mohammad Javad Asadinasab<sup>1</sup>, Touba Hamoule<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, 15914 Iran

<sup>2</sup> Department of Basic Science, Petroleum University of technology, Ahvaz, 63431 Iran

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

Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.

После доработки 18 марта 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

Синтезированы мезоструктурированные молекулярные сита на основе цеолита MSU с последующим описанием его свойств и характеристик, который был использован при приготовлении катализаторов на основе Pt (0.6 и 1.0 мас. %) для гидроконверсии *n*-гептана (условия опытов: температура 300–450°C, давление 760 мм рт. ст.). Характеристики проб были определены методами рентгеноструктурного анализа (XRD), построением изотермы адсорбции–десорбции N<sub>2</sub> и термопрограммированной десорбции аммиака (NH<sub>3</sub>-TPD). Показано, что в данном гетерогенно-каталитическом процессе катализаторы обладают хорошей активностью и селективностью в отношении реакции изомеризации. Кроме того, с увеличением количества металлических центров катализатора повышается селективность реакции ароматизации. По результатам эксперимента была построена кинетическая модель этой реакции. На основании других публикаций и с учетом полученных характеристик была предложена схема реакции. Преимущество построенной модели реакции состоит в четком определении кинетических параметров источника изомеров, ароматических продуктов и продуктов крекинга в зависимости от числа активных центров катализатора и времени пребывания субстрата на его металло-кислотных центрах.

**Ключевые слова:** мезопора, селективность, кинетическое моделирование, изомеры

**DOI:** 10.31857/S0028242123010057, **EDN:** UBPVIF

Преобразование линейных алканов в разветвленные изомеры приводит к более высокому октановому числу бензина по сравнению с результатами использования бифункциональных катализаторов [1]. Этот процесс является одним из способов регулирования нормы расходования ископаемого топлива и уменьшения количества выбросов вредных соединений в окружающую среду. Среди процессов перегруппировки гидроконверсия известна как один из наиболее важных и экономичных каталитических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. В последние годы большое внимание уделяется использованию би- и триме-

таллических активных центров в гидроконверсии. Бифункциональные катализаторы содержат или благородные, или переходные металлы, нанесенные на кислотный носитель – цеолит; такие модифицированные носители – важные катализаторы процесса перегруппировки [2–11].

Использование цеолита в качестве носителя катализаторов гидроконверсии ограничено низкой селективностью изомеризации из-за малого размера пор микропористых цеолитов. Кроме того, открытие мезоструктурированных молекулярных сит с большой площадью поверхности, высокой проницаемостью и однородными гексагональными

структурами цилиндрических мезопор позволило получить катализаторы (или носители катализаторов) для перегруппировки объемных молекул [12]. Мезопористые молекулярные сита, полученные прямой сборкой нанокластерных прекурсоров цеолитного типа, обозначаются как MSU-S или MAS. Данные структуры, повышающие гидротермическую стабильность и кислотность мезопористого материала, улучшают характеристики этих материалов при их использовании в качестве носителя катализаторов гидроконверсии [13, 14]. Основные преимущества этих катализаторов – большая площадь поверхности, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (BET), и высокая кислотность, что позволяет широко использовать их в качестве кислотного катализатора и носителя [15, 16]. Кинетическая модель реакции – важный фактор при разработке, оптимизации и управлении процессом перегруппировки. Была изучена кинетика процесса конверсии на катализаторах, нанесенных на цеолит, и получена новая информация о степени влияния различных параметров на активность и селективность катализаторов [17–20].

В данном исследовании впервые разрабатывается кинетическая модель гидроконверсии *n*-гептана на катализаторах, нанесенных на MSU, с использованием мезопористого материала на основе цеолита. Кинетика гидроконверсии включает реакции изомеризации, крекинга и ароматизации *n*-гептана в указанных условиях. В качестве преимуществ разработанного метода кинетического моделирования можно выделить четкую характеристику энергии активации всех продуктов, определить константы реакции по уравнению Аррениуса, конверсии и селективности всех продуктов, а также источник образования сходных продуктов крекинга из разных изомеров. Особое внимание в данной работе уделяется активности центров и времени контакта карбениевых ионов на кислотных и металлических центрах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** Синтезируют мезоструктурированный (MSU) алюмосиликат с использованием затравок цеолита Beta по ранее описанной методике [21, 22]. Затравки цеолита Beta готовят с применением гидроксида тетраэтиламмония (ТЕАОН, Merck) в качестве регулятора

структуры BEA, а также тетраэтилортосиликата (TEOS, Merck) и изопропоксида алюминия (AIP, Merck) в качестве источников кремния и алюминия соответственно. Кроме того, используют бромид цетилтриметиламмония (СТАВ, Merck) в качестве поверхностно-активного вещества. Обычно синтез MSU состоит из смешивания трех растворов А, В и С по схеме: 0.408 г AIP + 20.41 г TEOS (А), 22.5 мл воды + 27.24 г ТЕАОН (В), 9.11 г СТАВ + 228.6 мл воды (С).

Раствор, полученный путем смешивания компонентов А и В, выдерживали при температуре окружающей среды в течение 2 ч. Затем его помещали в автоклав из нержавеющей стали с футеровкой из политетрафторэтилена объемом 200 мл при температуре 100°C на 3 ч. Кроме того, после гидротермической обработки добавляли раствор С и доводили pH конечного геля до 9 введением по каплям серной кислоты. Окончательный гидротермальный раствор выдерживали при 150°C в течение 48 ч. Катализатор несколько раз промывали деионизированной водой, сушили при 110°C в течение ночи и прокаливали при 600°C в течение 4 ч со скоростью изменения температуры 1°C/мин.

Методом пропитки готовили катализаторы с одним металлом, содержащие 0.6 и 1.0 мас. % Pt на носителе MSU при соответствующей концентрации раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , используемого в качестве источника платины Pt. После выпаривания растворителя и сушки при 80°C в течение 24 ч прокаливали катализатор Pt–MSU при температуре 300°C в течение 24 ч.

Каталитическую конверсию *n*-гептана в присутствии водорода проводили в интервале температур 300–450°C,  $\text{WHSV} = 1 \text{ ч}^{-1}$ ,  $P = 1 \text{ атм.}$  в микрореакторе непрерывного действия с неподвижным слоем, в который было загружено 0.5 г катализатора. После обработки катализаторов в потоке  $\text{H}_2$  (60 мл/мин) в реактор подавали *n*-гептан. Для получения наилучшей селективности по конкретным продуктам и предотвращения образования кокса вводили водород в оптимизированном количестве ( $\text{H}_2/\text{HC} = 10$ ). Рабочие характеристики катализатора проверяли после 30 мин его работы в потоке (TOS) при температурах, указанных для каждого эксперимента. Продукты анализировали с помощью встроенного газового хроматографа (YL6100), оснащенного пламенно-ионизационным детектором (FID).

**Таблица 1.** Анализ синтезированных катализаторов

| Образец катализатора | Характеристика катализатора                               |                                              |                | NH <sub>3</sub> -TPD      |                                                          |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|
|                      | площадь поверхности BET, м <sup>2</sup> /г <sub>кат</sub> | объем пор, см <sup>3</sup> /г <sub>кат</sub> | диаметр пор, Å | температура десорбции, °C | десорбированный NH <sub>3</sub> , ммоль/г <sub>кат</sub> |
| MSU                  | 917                                                       | 0.87                                         | 28.5           | 215                       | 0.25                                                     |

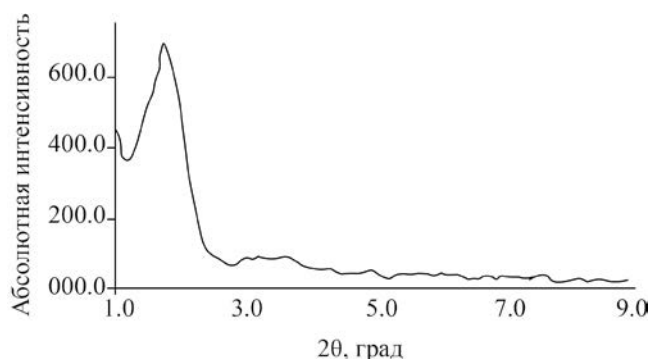
**Результаты определения характеристик и проверки активности.** Для определения характеристик мезопористых материалов использовали прибор рентгеноструктурного анализа (XRD), оснащенный дифрактометром STOE. На рис. 1 представлена рентгенограмма XRD синтезированного катализатора. Интенсивный пик MSU при  $2\theta = 1^\circ\text{--}1.85^\circ$  отражает плоскость (100) и свидетельствует о гексагональной мезопористой структуре, описанной в работе Kostas и др. [22]. Для определения площади поверхности и объема пор применяли изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при 77 К, полученные с помощью прибора ASAP-2010 Micrometrics USA (табл. 1). Большая площадь поверхности катализатора MSU хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [22, 23]. Для оценки прочности и накопления кислотных центров использовали метод термопрограммированной десорбции аммиака (NH<sub>3</sub>-TPD) с помощью микрометрического анализатора TPD/TPR Analyzer 2900 (см. табл. 1).

На рис. 2 представлена схема процесса гидроконверсии. После обработки катализатора в потоке водорода 60 мл/мин в реактор подают *n*-гептан. Кроме того, в реактор вводят водород в оптимизированном количестве (H<sub>2</sub>/HC = 10) для получения наилучшей селективности по конкретным продуктам. Следовательно, время работы катализаторов (TOS), составляющее 0.5 ч<sup>-1</sup>, при заданной температуре характеризует их эффективность в каждом эксперименте. Для анализа продуктов реакции применяли газовую хроматографию с пламенно-ионизационным детектором FID 6100 в реальном времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Результаты эксперимента.** В табл. 1 представлены количество центров и кислотность синтези-

рованной мезопористой структуры, полученные методом NH<sub>3</sub>-TPD. Температура десорбции является показателем силы кислоты катализатора; количество десорбированного аммиака характеризует величину кислотности, которую оценивают по площади под каждым из профилей десорбции. Результат показывает, что максимальная температура составляет 215°C, это связано с кислотным центром умеренной силы. В табл. 2 приведены общая конверсия *n*-гептана и селективность по различным продуктам. Основными продуктами являются моноразветвленные изомеры (MOB), многоразветвленные изомеры (MUB), продукты крекинга и ароматизации. Как правило, повышение температуры увеличивает общую конверсию, селективность крекинга и отношение количества многоразветвленных изомеров к количеству моноразветвленных изомеров, но уменьшает общую селективность изомеризации. Селективность катализатора по продуктам изомеризации снижалась с повышением температуры и из-за термодинамических ограничений [24]. Здесь 2-метилгексан (2MC<sub>6</sub>), 3-метилгексан (3MC<sub>6</sub>) являются монораз-

**Рис. 1.** Рентгенограмма рентгено-структурного анализа катализатора MSU.

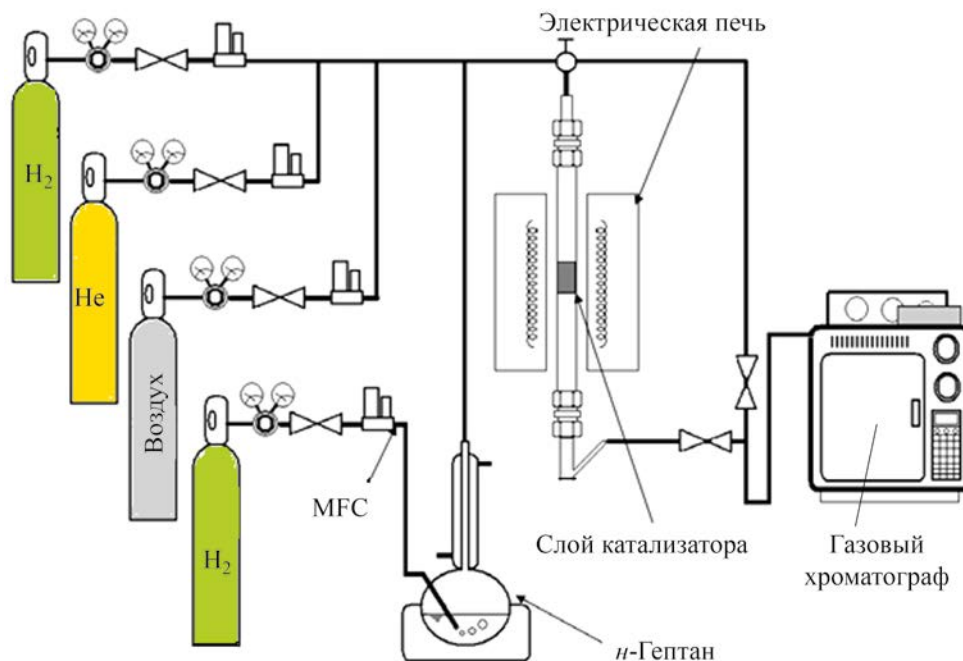


Рис. 2. Схематическое изображение процесса гидроконверсии.

ветвленными продуктами, а 2,3-диметилпентан (2,3DMC<sub>5</sub>), 2,4-диметилпентан (2,4DMC<sub>5</sub>) и 2,2-диметилпентан (2,2DMC<sub>5</sub>) – многоветвленными. Результаты показывают, что селективность моноветвленных изомеров 2MC<sub>6</sub> и 3MC<sub>6</sub> снижается с повышением температуры и конверсии на двух каталитических системах. Согласно Vazquez и др. [25], при перегруппировке алкилкарбений-иона образование 2- и 3-метилгексанов происходит только по протонированному циклопропановому механиз-

му (PCP) с соотношением 2MC<sub>6</sub>/3MC<sub>6</sub>, равным 0.5. Таким образом, отношение 2MC<sub>6</sub>/3MC<sub>6</sub> близко к термодинамическому значению 0.81 при температуре 350°C. Падение селективности изомера 3MC<sub>6</sub> больше, чем у изомера 2MC<sub>6</sub>. По результатам исследования, в этих катализаторах температура подавляет более быстрый 1,2-алкилгидридный сдвиг, который обычно приводит к конверсии изомера 2MC<sub>6</sub> в изомер 3MC<sub>6</sub>.

Таблица 2. Селективность катализатора и конверсия *n*-гептпана на катализаторе Pt/MSU

| Температура,<br>°C | Селективность по реакциям, мас. % |          |              | Всего, % | Конверсия, мас. % |
|--------------------|-----------------------------------|----------|--------------|----------|-------------------|
|                    | изомеризации                      | крекинга | ароматизации |          |                   |
| 0.6% Pt            |                                   |          |              |          |                   |
| 300                | 69.9                              | 14.6     | 15.5         | 100.0    | 3.3               |
| 350                | 68.2                              | 16.2     | 15.6         | 100.0    | 15.3              |
| 400                | 49.9                              | 29.2     | 20.9         | 100.0    | 47.9              |
| 450                | 31.6                              | 36.9     | 31.5         | 100.0    | 65.2              |
| 1.0% Pt            |                                   |          |              |          |                   |
| 300                | 55.9                              | 11.0     | 33.1         | 100.0    | 43.0              |
| 350                | 7.3                               | 36.3     | 56.4         | 100.0    | 93.0              |
| 400                | 4.4                               | 35.5     | 60.1         | 100.0    | 74.0              |
| 450                | 0.0                               | 32.1     | 67.9         | 100.0    | 88.0              |

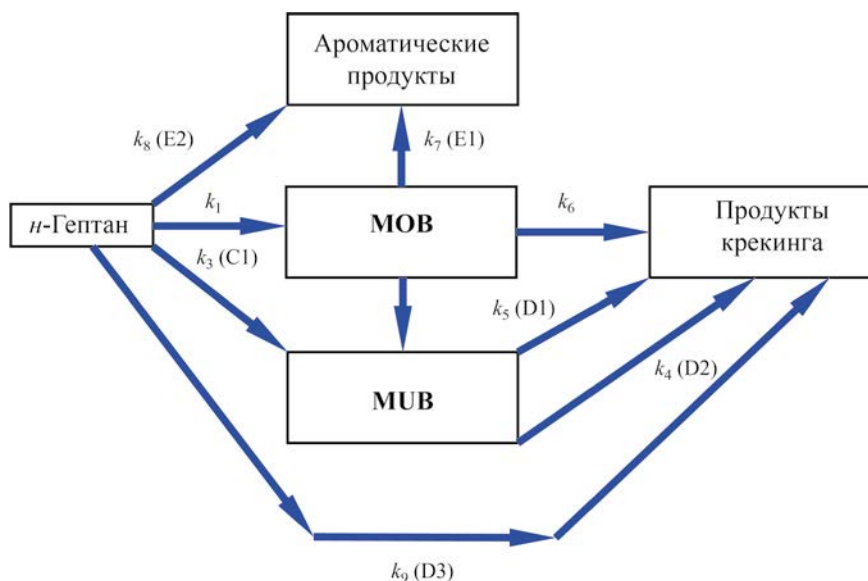


Рис. 3. Предлагаемая кинетическая схема реакции гидроконверсии *n*-гептана.

Среди многоразветвленных изомеров селективность изомера 2,3DMC<sub>5</sub> оказывается выше, чем у других многоразветвленных изомеров. Увеличение образования многоразветвленных изомеров с повышением температуры и конверсии указывает на то, что они являются вторичными продуктами, образующимися из первичных моноразветвленных изомеров благодаря формированию промежуточного соединения протонированного циклопропана [26].

Результаты показывают, что продукты крекинга при низких температурах почти родственны семействам C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>. С повышением температуры селективность семейств C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> увеличивается, вероятно, за счет вторичного крекинга при высоких температурах и подходящих условиях для гидрогенолиза.

Ароматические углеводороды образуются из дигидроформирующего кольца парафина. В этом двухфакторном механизме реакции гидрирования–дегидрирования (HDH) на металлических центрах протекают быстрее, чем реакции изомеризации на кислотных центрах, так что эта стадия регулирует скорость реакции. Благодаря подходящей кислотности синтезированных катализаторов в данном исследовании они имели благоприятную селективность в процессе ароматизации. Кроме того, счи-

тается, что реакции крекинга при высоких температурах происходят на кислотных центрах. В этом процессе протонирование алканов на кислотных центрах Брэнстеда является стадией, определяющей скорость реакции для всех алканов. Таким образом, ароматизация и крекинг – конкурирующие реакции [27].

**Кинетика.** Кинетика реакций гидроконверсии была рассмотрена путем определения модели в соответствии с характеристиками катализатора и экспериментальными результатами. Все реакции считали реакциями первого порядка, а термической конверсией пренебрегали [28, 29]. На рис. 3 показана предлагаемая схема кинетической реакции для гидроконверсии *n*-гептана, который превращается в изомеры MOB, MUB, ароматические углеводороды и продукты крекинга. MOB производит толуол, а MUB в основном 2,3DMC<sub>5</sub> или продукты крекинга. Кинетические параметры определяются с помощью компьютерной программы в пакете MATLAB, использующей метод Рунге–Кутты четвертого порядка с фиксированным размером интервала.

**Определение алгоритма.** Путем определения алгоритма, приведенного на рис. 4, были рассчитаны константа скорости реакции, энергия активации, предэкспоненциальный множитель процесса перегруппировки, конверсия и селективность с ис-

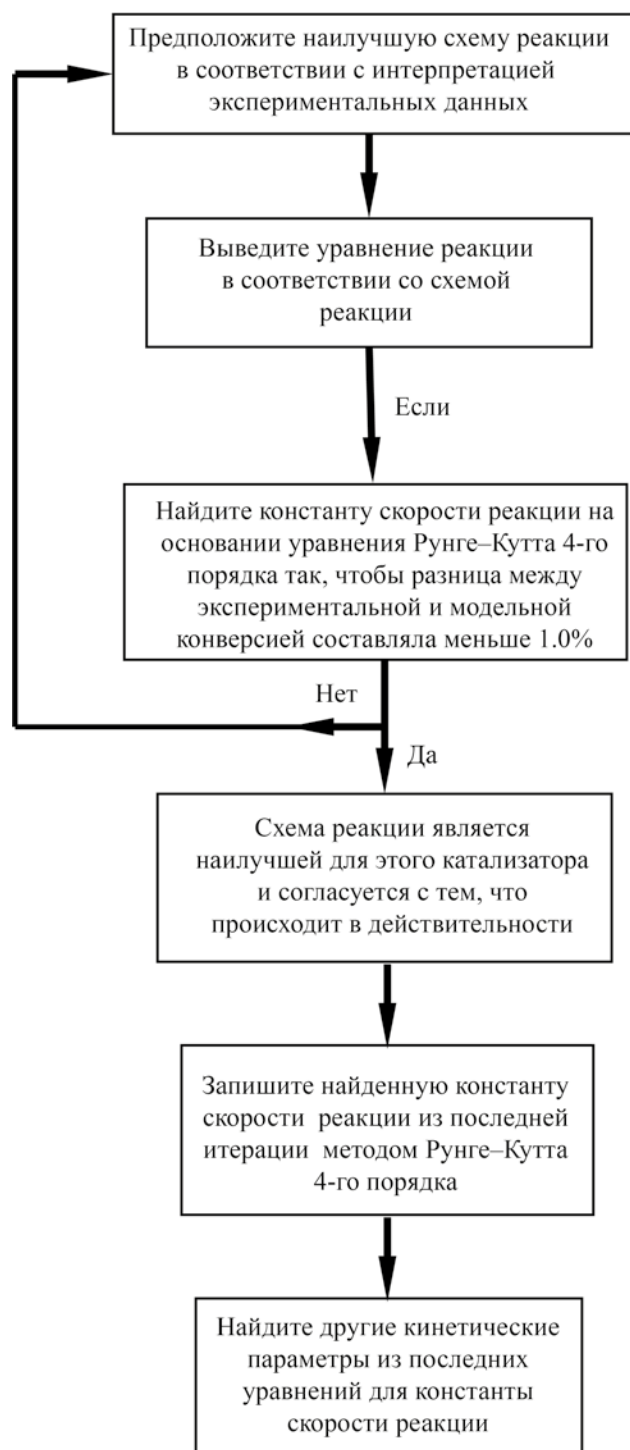


Рис. 4. Схематический алгоритм процесса перегруппировки *n*-гептана.

пользованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка с фиксированным размером интервала. Как показано на рис. 4, сначала в соответствии с описанием эксперимента предполагается схема реакции, подобная той, что представлена на рис. 3. Все уравнения скорости реакции, а также уравнения (1)–(9) были получены в соответствии с последним определением указанной схемы:

$$C_a = \exp(t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (1)$$

где  $C_a$  – концентрация непрореагировавшего сырья;

$$C_b = (k_1/(k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (\exp - t(k_2 + k_6 + k_7) - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (2)$$

где  $C_b$  – концентрация моноразветвленного продукта;

$$C_{C1} = (k_3/(k_5 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (\exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9) - \exp - t(k_5)), \quad (3)$$

где  $C_{C1}$  – концентрация 2,2-диметилпентана;

$$C_{C2} = (k_1 \cdot k_2 / ((k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot (k_4 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (\exp t(k_2 + k_6 + k_7) - \exp t(k_4)) + (k_1 \cdot k_2 / (k_2 + k_6 + k_7 \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - k_4) \cdot (\exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9) - \exp - t(k_4)), \quad (4)$$

где  $C_{C2}$  – концентрация 2,2- и 2,4-диметилпентана;

$$C_{D1} = (k_3 \cdot k_5 / (k_5 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (((1 - \exp t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - ((1 - \exp - t \cdot k_5) / k_5)) + (k_1 \cdot k_6 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (5)$$

где  $C_{D1}$  – концентрация пропана и *n*-бутана;

$$C_{D2} = (k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 / ((k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot (k_4(k_2 + k_6 + k_7))) \cdot (((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - ((1 - \exp t(k_4)) / k_4)) + (k_1 \cdot k_2 \cdot k_4 / (k_2 + k_6 + k_7 - (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) \cdot (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - k_4) \cdot (((1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - ((1 - \exp - t(k_4)) / k_4)), \quad (6)$$

где  $C_{D2}$  – концентрация пропана и изобутана;

$$C_{D3} = (k_9 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) - (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (7)$$

где  $C_{D3}$  – концентрация метана, этана и циклобутана;

**Таблица 3.** Кинетические параметры гидроконверсии *n*-гептана на катализаторе 0.6% Pt/MSU

| Параметры         | Номер реакции     |       |       |         |       |       |              |       |         |
|-------------------|-------------------|-------|-------|---------|-------|-------|--------------|-------|---------|
|                   | 1                 | 2     | 3     | 4       | 5     | 6     | 7            | 8     | 9       |
| Тип реакции       | гидроизомеризация |       |       | крекинг |       |       | ароматизация |       | крекинг |
| $E_a$ , ккал/моль | 34.45             | 27.38 | 26.95 | 40.7    | 37.95 | 38.34 | 20.24        | 26.1  | 39.14   |
| $K_0$             | 49.2              | 30.6  | 26.9  | 13.9    | 14.45 | 15.25 | 37.6         | 35.15 | 14.42   |

**Таблица 4.** Кинетические параметры гидроконверсии *n*-гептана на катализаторе 1.0% Pt/MSU

| Параметры         | Номер реакции     |       |       |         |       |       |              |       |         |
|-------------------|-------------------|-------|-------|---------|-------|-------|--------------|-------|---------|
|                   | 1                 | 2     | 3     | 4       | 5     | 6     | 7            | 8     | 9       |
| Тип реакции       | гидроизомеризация |       |       | крекинг |       |       | ароматизация |       | крекинг |
| $E_a$ , ккал/моль | 34.45             | 27.38 | 26.95 | 40.70   | 37.95 | 38.34 | 20.24        | 26.10 | 39.14   |
| $K_0$             | 49.21             | 30.60 | 26.90 | 13.92   | 14.45 | 15.25 | 37.6         | 35.15 | 14.42   |

$$C_{E1} = (k_1 \cdot k_7 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9 - (k_2 + k_6 + k_7)) \cdot ((1 - \exp - t(k_2 + k_6 + k_7)) / (k_2 + k_6 + k_7)) - ((1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9))) + (k_8 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) \cdot (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (8)$$

где  $C_{E1}$  – концентрация толуола;

$$C_{E2} = (k_8 / (k_1 + k_3 + k_8 + k_9)) (1 - \exp - t(k_1 + k_3 + k_8 + k_9)), \quad (9)$$

где  $C_{E2}$  – концентрация бензола, ксилола и циклопентана.

В соответствии с этой моделью четко рассчитываются указанные параметры. Если селективность и конверсия, полученные на основе расчетных параметров, подтверждаются экспериментальными результатами, значит эта схема хорошо согласуется с экспериментом; в противном случае надо менять предварительную оценку схемы.

Чтобы найти константу скорости реакции, соответствующую реакции на схеме, алгоритм необходимо преобразовать в код MATLAB с использованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Если рассчитанный параметр согласуется с экспериментальными данными, вычисляются другие кинетические параметры. В табл. 3 и 4 представлены кинетические параметры, полученные в результате этого моделирования.

На рис. 5–10 представлено сравнение экспериментальной и модельной конверсии для раз-

личных продуктов. Результаты моделирования и эксперимента совпадают друг с другом и наилучшим образом согласуются с тем, что происходит в действительности, поэтому данная схема идеально подходит для этой кинетической конверсии.

Как показано на рис. 5, значение модельной конверсии изомеров МОВ при температуре 300°C ниже значения конверсии экспериментальной. Соответственно, незначительная разница при постоянной массовой объемной скорости (WHSV) обусловлена высоким потенциалом кислотного центра для образования изомера МОВ при низких температурах. По мере повышения температуры экспериментальные результаты изомеров МОВ становятся выше, чем результаты моделирования, в то время как экспериментальные результаты МОВ становятся ниже, чем результаты моделирования. Это явление происходит из-за двух факторов. Было предположено, что зависимость между температурой и активностью центра является линейной, однако экспериментальные результаты показывают, что эта зависимость не является линейной. При повышении температуры вторичная перегруппировка изомеров МОВ находится в хорошем равновесии между металлическими и кислотными центрами. При этом образование изомеров МОВ ускоряется и создает незначительную разницу с результатами моделирования [29].



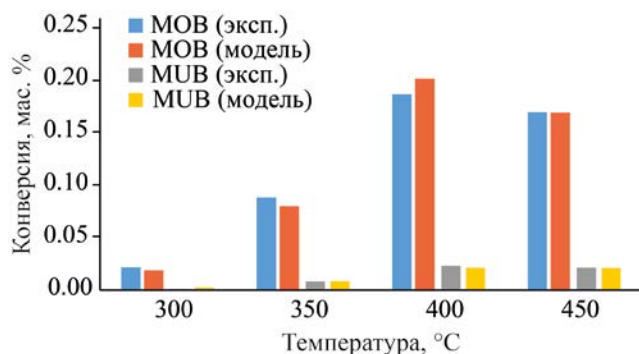


Рис. 5. Конверсия сырья в изомер (0.6% Pt/MSU).

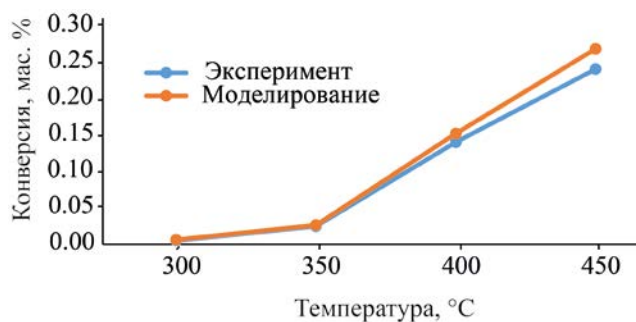


Рис. 6. Конверсия сырья в продукт крекинга (0.6% Pt/MSU).

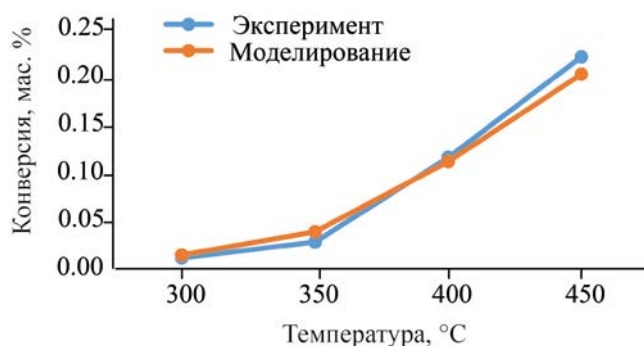


Рис. 7. Конверсия сырья в ароматические продукты (0.6% Pt/MSU).

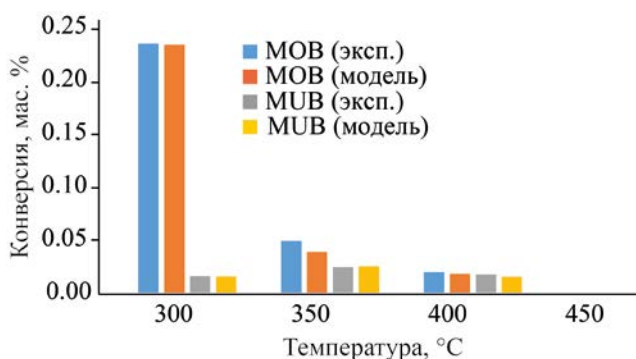


Рис. 8. Конверсия сырья в изомер (1.0% Pt/MSU).

На рис. 6 показано сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования по получению продуктов крекинга. Причина расхождения между ними (экспериментальные данные ниже, чем модельные) объясняется следующим образом.

Обычно пропан получают из изомеров MUB. Поэтому было высказано предположение, что вклад изомера 2,3DMC<sub>5</sub> в производство C<sub>3</sub> составляет 40%, а изомеров 2,2- и 2,4DMC<sub>5</sub> – 60%. Однако результаты эксперимента показывают, что это соотношение было неправильным. Решение данной проблемы было достигнуто благодаря тому, что разница между этими двумя факторами стала незначительной за счет изменения указанного соотношения до оптимального значения.

На рис. 7 показано сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования для ароматических продуктов. Благодаря хорошему равновесию между кислотными и металлическими

центрами разница между этими двумя наборами результатов была незначительной, что свидетельствует о надежности предложенной модели.

Экспериментальные результаты и результаты моделирования для продуктов MOB и MUB (рис. 8) хорошо совпадают, что и в этом случае подтверждает надежность предложенной модели.

Как видно, для катализатора с 0.6% Pt равновесие кислотных и металлических центров является приемлемым, и существует лишь незначительная разница между результатами, полученными для продуктов крекинга и ароматических углеводородов. Однако с увеличением количества металлических центров это равновесие исчезает, и синтез ароматических углеводородов превалирует над синтезом продуктов крекинга.

По мере повышения температуры структура бифункциональных участков катализатора (и каналов между ними) становится более плотной. В результате этого явления пористость катализатора



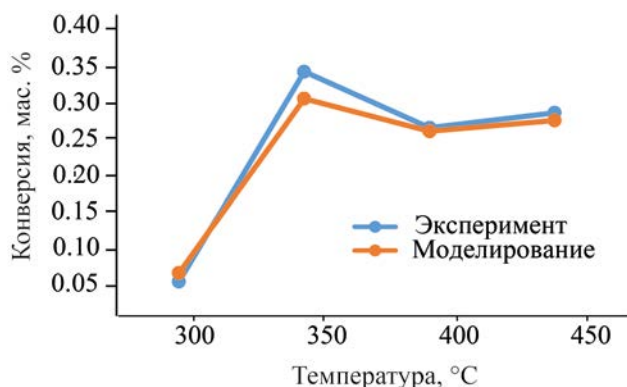


Рис. 9. Конверсия сырья в продукт крекинга (1.0% Pt/MSU).

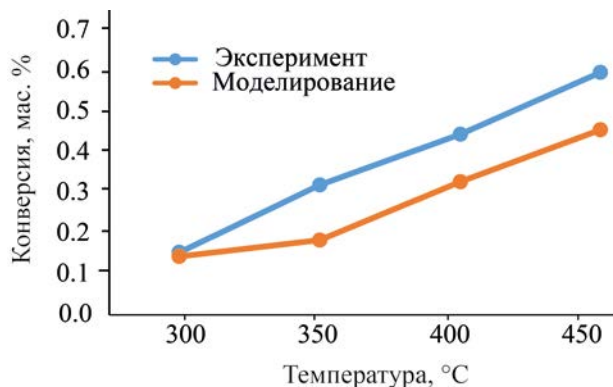


Рис. 10. Конверсия сырья в ароматический продукт (1.0% Pt/MSU).

стремится к минимальному значению, так что количество эффективных путей между металлом и кислотным центром уменьшается.

Как показано на рис. 9, разница в конверсии между экспериментальными результатами и результатами моделирования по продуктам крекинга незначительна. Следовательно, можно предположить, что пористость структуры катализатора 1% Pt/VSU с увеличением температуры не меняется, т.е. катализатор остается стабильным при высоких температурах.

На рис. 10 представлено сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования для ароматических продуктов. Увеличение количества металлических центров до 1% Pt вызывает ускорение реакции гидрирования–дегидрирования. На основании обзора литературы влияние доступности и дисперсности металлических центров играет важную роль в отклонении пути реакции из-за уменьшения времени контакта субстрата на катализаторе для взаимодействия с другой частью центров [30–32]. Таким образом, при постоянной дисперсности кислотных центров не хватало времени для изомеризации на этих центрах. Кинетические параметры показывают, что энергия активации реакции ароматизации ниже, чем у реакции изомеризации, а энергия активации реакции изомеризации ниже, чем у реакции крекинга. Следовательно, на кислотных центрах происходит реакция циклизации, затем реакция изомеризации и, наконец, реакция крекинга. Таким образом, при увеличении дисперсности металлических центров

ускоряется реакция гидрирования–дегидрирования, поэтому при высоких температурах не хватает времени для протекания реакции изомеризации. Увеличение дисперсности металлических центров связано с уменьшением времени контакта на надкислотных центрах. Результаты показывают, что с увеличением скорости реакции гидрирования–дегидрирования выход изомеров при высоких температурах падает до нуля, а выход ароматических соединений увеличивается. Следовательно, повышение количества металлических центров ограничивает вторичную реакцию изомеризации.

## ВЫВОДЫ

Сравнение результатов эксперимента и моделирования показывает, что модель, представленная в данной работе, хорошо согласуется с процессом перегруппировки, происходящим при эксперименте.

Энергия активации реакции получения изомеров MOB и MUD из MOB для катализатора с 1.0% Pt выше, чем у катализатора, содержащего 0.6% Pt. Увеличение дисперсности металлических центров уменьшает время пребывания субстрата на каталитических надкислотных центрах. Это, в конечном счете, связано с ускорением реакции гидрирования–дегидрирования, что ограничивает реакцию вторичной изомеризации.

При высоких температурах создается конкуренция между реакциями крекинга и ароматизации. Результаты моделирования процесса для катализаторов с более высоким содержанием металли-

ческих центров показали, что ароматизация преобладает над крекингом; это связано с увеличением активности реакции гидрирования–дегидрирования на высокопрочном катализаторе. Согласно обзору литературы, одной из основных проблем, связанных с отклонением селективности катализатора, является прочность структуры. Это означает, что любое изменение селективности катализатора обусловлено балансом центров и их активностью. Мы приходим к выводу, что структура нашего катализатора отличается прочностью и не изменяется при повышении температуры.

Кинетические параметры конверсии *n*-гептана в толуол показывают, что катализатор с большим количеством металлических центров оказывается эффективнее, что связано с увеличением скорости протекания реакции гидрирования–дегидрирования и уменьшением времени контакта субстрата на активных кислотных центрах. Согласно исследованию реакции гидроконверсии, селективность изомера может быть оптимизирована за счет увеличения числа кислотных центров.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Mohammad Javad Asadinasab, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0666-8285>

Touba Hamoule, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1738-6785>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. van de Runstraat A., Kamp J.A., Stobbelaar P.J., van Grondelle J., Krijnen S., van Santen R.A. Kinetics of hydro-isomerization of *n*-hexane over platinum containing zeolites // *J. Catal.* 1997. V. 171. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1779>
2. Zhang A., Nakamura I., Aimoto K., Fujimoto K. Isomerization of *n*-pentane and other light hydrocarbons on hybrid catalyst. Effect of hydrogen spillover // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1074–1080. <https://doi.org/10.1021/ie00043a008>
3. Mishra G.S., Machado K., Kumar A. Highly selective *n*-alkanes oxidation to ketones with molecular oxygen catalyzed by SBA-15 supported rhenium catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.055>
4. Hajimirzaee S., Mehr A.S., Ghavipour M., Vatankeh M., Behbahani R.M. Effect of metal loading on catalytic activity and selectivity of ZSM-5 zeolite catalyst in conversion of methanol to olefins and aromatics // *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 3. P. 279–286. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1258413>
5. Klusdahl H.E. Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst. Patent US3415737A, 1968.
6. Zhu L., DePristo A.E. Microstructures of bimetallic clusters: Bond order metal simulator for disordered alloys // *J. Catal.* 1969. V. 49. P. 400–407. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1586>
7. Qi W., Ran J., Zhang Z., Niu J., Zhang P., Fu L., Hu B., Li Q. Methane combustion reactivity during the metal→metallic oxide transformation of Pd-Pt catalysts: Effect of oxygen pressure // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 435. P. 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.178>
8. Liu H., Lei G.D., Sachtler W.M.H. Pentane and butane isomerization over platinum promoted sulfated zirconia catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 146. P. 165–180. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00031-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00031-2)
9. Balakrishnan J.H., Schwank J. A chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *J. Catal.* 1991. V. 127. P. 287–306. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90227-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90227-U)
10. Ponc V., Bond G.C. Reactions of alkanes and reforming of naphtha // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 95. № C. P. 583–677.
11. Barbiera J., Marécot P., Del Angel G., Bosch P., Boitiaux J.P., Didillon B., Dominguez J.M., Schiftef I., Espmosa G. Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions // *Appl. Catal. A: Gen.* 1994. V. 116. № 1–2. P. 179–186. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80288-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80288-2)
12. Siegmund Greulich-Weber H.M. Ordered Porous Nanostructures and Applications, ed. by R. Wehrspohn. – New York: Kluwer Academic Plenum, 2005. P. 350–351.
13. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. 1998. V. 279. № 5350. P. 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
14. Sachtler W.M.H., Liu H., Lei G.D. Selectivity and rate of activity decline of bimetallic catalysts. The viscosity of concentrated suspensions and solutions // *Appl. Catal. A: Gen.* 1976. V. 14. P. 1–12.
15. Bagshaw S.A., Kemmitt T., Milestone N.B. Mesoporous [M]-MSU-*x* metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating1: Acid [N0(N+)-I+] and base (N0M+I-) catalysed pathways //

- Microporous Mesoporous Mater. 1998. V. 22. P. 419–433. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00108-5)
16. Liu L., Li H., Zhang Y. Effect of synthesis parameters on the chromium content and catalytic activities of mesoporous Cr-MSU-x prepared under acidic conditions // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15478–15485. <https://doi.org/10.1021/jp061875o>
  17. von Aretin T., Hinrichsen O. Single-event kinetic model for cracking and isomerization of 1-hexene on ZSM-5 // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 50. P. 19460–19470. <https://doi.org/10.1021/ie503628p>
  18. von Artein T., Schallmoser S., Standle S., Tonigold M., Lercher J.A., Hinrichsen O. Single event kinetic model for 1-pentane cracking on ZSM-5 // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 47. P. 11792–11803. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02629>
  19. Ying L., Zhu J., Cheng Y., Wang L., Li, X. Kinetic modeling of C<sub>2</sub>–C<sub>7</sub> olefins interconversion over ZSM-5 catalyst // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 33. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.021>
  20. Huang X., Aihemaitijiang D., Xiao W.D. Reaction pathway and kinetics of C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> olefin transformation over high-silicon HZSM-5 zeolite at 400–490°C // Chem. Eng. J. 2015. V. 280. P. 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.124>
  21. Liu Y., Zhang W., Pinnavaia T.J. Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 36. P. 8791–8792. <https://doi.org/10.1021/ja001615z>
  22. Triantafyllidis K.S., Iliopoulou E.F., Antonakou E.V., Lappas A.A., Wang H., Pinnavaia T.J. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 2007. P. 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.019>
  23. Gagea B.C., Lorgouilloux Y., Altintas Y., Jacobs P.A., Martens J.A. Bifunctional conversion of *n*-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis // J. Catal. 2009. V. 265. P. 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.017>
  24. Maxwell I.E. Zeolites catalysis in hydroprocessing technology // Catal. Today. 1987. V. 1. № 4. P. 385–413. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80006-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80006-8)
  25. Vazquez M.I., Escardino A., Corma A. Activity and selectivity of nickel-molybdenum/HY ultrastable zeolites for hydroisomerization and hydrocracking of alkanes // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 8. P. 1495–1500. <https://doi.org/10.1021/ie00068a001>
  26. Patrigeon A., Benazzi E., Travers Ch., Bernhard J.Y. Influence of the zeolite structure and acidity on the hydroisomerization of *n*-heptane // Catal. Today. 2001. V. 65. № 2. P. 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00558-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00558-7)
  27. Mokaya R., Jones W., Moreno S., Poncelet G. *n*-heptane hydroconversion over aluminosilicate mesoporous molecular sieves // Catal. Letters. 1997. V. 49. P. 87–94. <https://doi.org/10.1023/A:1019084617120>
  28. Wang Z., Guo Y., Lin R. Effect of triethylamine on the cracking of heptane under a supercritical condition and the kinetic study on the cracking of heptane // Energ. Convers. Manage. 2008. V. 49. № 8. P. 2095–2099. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.018>
  29. Maloney M.L., Maschmeyer T., Jansen J.C. Technical and economical evaluation of zeolite membrane based heptane hydroisomerization process // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. № 3. P. 187–195. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2004.11.011>
  30. Kadiev K.M., Maximov A.L., Kadieva M.K. The effect of MoS<sub>2</sub> active site dispersion on suppression of polycondensation reactions during heavy oil hydroconversion // Catalysts. 2021. V. 11. № 6. P. 676. <https://doi.org/10.3390/catal11060676>
  31. van der Wal L.I., Oenema J., Smulders L.C.J., Samplonius N.J., Nandpersad K.R., Zečević J., de Jong K.P. Control and impact of metal loading heterogeneities at the nanoscale on the performance of Pt/zeolite Y catalysts for alkane hydroconversion // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 3842–3855. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00211>
  32. Gutierrez-Acebo E., Leroux C., Chizallet C., Schuurman Y., Bouchy C. Metal/acid bifunctional catalysis and intimacy criterion for ethylcyclohexane hydroconversion: When proximity does not matter // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 6035–6046. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00633>