

УДК 665.64.097.3:542.97

DOI: 10.15372/KhUR20170103

Изучение реакций совместного превращения бутана и гексана, пропана и гептана на катализаторе Pt/Al₂O₃

Д. В. ГОЛИНСКИЙ¹, В. В. ПАШКОВ¹, И. Е. УДРАС¹, А. С. БЕЛЫЙ^{1,2}, Н. В. ВИНИЧЕНКО^{1,2}¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

E-mail: goldim@ihcp.ru

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

Аннотация

Образец алюмоплатинового катализатора 0.25 % Pt/ γ -Al₂O₃ испытан в модельных реакциях совместного превращения бутана и гексана, пропана и гептана с оценкой кинетических параметров исследуемых реакций. Установлено, что при совместном превращении бутана и гексана энергия активации снижается на 10.6 кДж/моль, константа скорости ароматизации увеличивается в 1.3 раза по сравнению с превращением гексана, в результате чего возрастает выход ароматических углеводородов. При введении пропана в реакционную среду к гептану обнаружена обратная зависимость.

Ключевые слова: пропан, бутан, гексан, гептан, энергия активации, константа скорости, ароматические углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

Бифункциональная каталитическая система “платина на оксиде алюминия” хорошо изучена для таких важных промышленных процессов, как каталитический риформинг бензинов, изомеризация ароматических углеводородов, дегидрирование *n*-парафинов и т. д. [1–6]. Открытие возможности использования алюмоплатиновых катализаторов в реакции совместного превращения углеводородных газов и бензиновых фракций [7] положило начало исследованию в этом направлении данных систем и закономерностей протекания реакций в них.

Перспективность таких исследований обоснована тем, что технология совместного превращения углеводородных газов и бензиновых фракций позволяет существенно увеличить выход высокооктанового компонента моторных топлив (с ИОЧ 98 и более) по сравнению с тра-

диционной технологией каталитического риформинга [8]. Кроме того, увеличение выхода высокооктанового компонента бензина обеспечивается за счет вовлечения в переработку малоценных углеводородных газов, большая часть которых в настоящее время не находит квалифицированного применения.

Ранее [9, 10] мы установили, что в реакциях совместной ароматизации алканов активны катализаторы, содержащие электроннодефицитную платину (Pt^δ-центры) на оксиде алюминия с кислотными центрами Льюиса (L₂) с полосами поглощения в ИК-спектрах адсорбированного СО 2211, 2230–2235 см⁻¹. Кроме того, в работе [11] показано влияние эффектов модифицирования носителя трудно восстанавливаемыми металлами III и IV групп на кислотность и каталитические свойства полученных образцов.

В данной работе показаны различия каталитических и кинетических параметров ре-

акции совместного превращения модельных смесей бутан-гексан и пропан-гептан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для приготовления носителя использован порошок гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, полученный методом гидролиза алкоголятов алюминия. Носитель катализатора готовили путем пластификации $Al(OH)_3$ водным раствором щавелевой кислоты (кислотный модуль: кислота/ $Al_2O_3 = 0.03$ моль/моль) при перемешивании и последующей формовки в экструдаты $d = 1.5$ мм, сушки при 393 К и прокалки при 793 К. На прокаленный носитель наносили 0.25 мас. % платины из платинохлористоводородной кислоты в смеси с 1 М HCl. Просушенные при 393 К образцы прокаливали в токе осушенного воздуха при 793 К, а затем восстанавливали в водороде при 773 К.

Каталитические исследования

Каталитические свойства образцов исследовали с помощью проточной микрокаталитической установки с изотермическим реактором идеального вытеснения. Установка оборудована on line анализом с отбором пробы из зоны реакции. Хроматографический анализ осуществлялся на хроматографе "Цвет-800", снабженном колонкой PONA/PIONA фирмы J&W Scientific (США).

В качестве сырья использовали осушенные *n*-гексан (*n*-гептан) квалификации "х. ч." и сжиженный *n*-бутан (пропан) (концентрация 99.9 %). Для испытания использовали фракцию катализатора с размером частиц 0.2–0.4 мм. В изотермическую зону реактора порциями, разбавленными кварцем, загружали 1 г катализатора. Каталитические испытания проводили при температурах 460–793 К, давлении 0.35 МПа и объемных скоростях подачи сырья 3.2–12.8 ч⁻¹. Расход водорода устанавливали из молярного соотношения водород/углеводород, равного 2.5–3.0. После отбора проб продуктов превращения гексана (гептана) подавалась смесь гексан-бутан (гептан-

пропан) в соотношении 70 : 30 (мас. %) при тех же условиях процесса и равных парциальных давлениях гексана (гептана) и водорода в обоих случаях. Равенство парциальных давлений обеспечивалось за счет подачи в реакционную зону гелия в объемах, равных объемам подаваемых пропана и бутана. Сырье и продукты реакции исследовали путем on line хроматографического анализа с погрешностью измерения не более 0.5 %.

Расчет степени конверсии гексана (гептана) X_r проводили по формуле

$$X_r = (Y_1 - Y_2)/Y_1 \cdot 100 \%$$

где Y_1 – количество поданного гексана (гептана), г; Y_2 – количество непрореагировавшего гексана (гептана), г.

Расчет степени конверсии бутана (пропана) $X_b(X_p)$:

$$X_b(X_p) = (Y_1 - (Y_2 - Y_3))/Y_1 \cdot 100 \%$$

где Y_1 – количество поданного бутана (пропана), г; Y_2 – количество непрореагировавшего бутана (пропана) и бутана (пропана), образованного из гексана (гептана), г; Y_3 – количество бутана (пропана), образованного из гексана (гептана), г. Расчет кинетических параметров реакции проводили с учетом модели оценки активности катализаторов риформинга в интегральном реакторе при температурах 733–793 К [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены термодинамические расчеты для установления температуры, при которой возможно превращение бутана, пропана и смеси бутан-гексан, пропан-гептан с образованием ароматических углеводородов. На рис. 1 представлена зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для приведенных реакций. Видно, что при совместном превращении бутана с гексаном и пропана с гептаном вероятность образования ксилолов и этана довольно высокая. Образование продуктов реакции возможно при температуре более 550 К. При этом в обоих случаях с повышением температуры реакции вероятность образования ароматических углеводородов возрастает. Возможность образования ароматических углеводородов при взаимодействии двух молекул бутана или пропана смещается в область более высоких температур

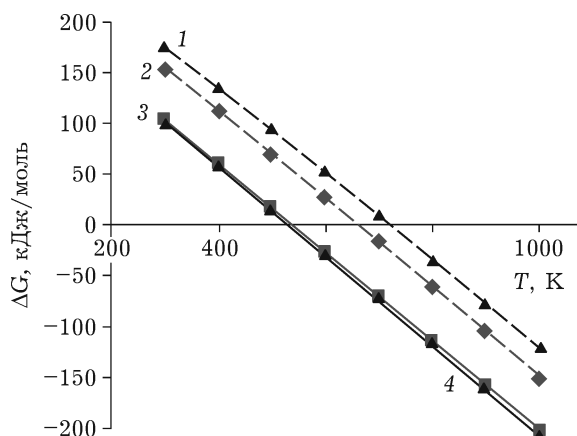


Рис. 1. Термодинамическая вероятность превращения углеводородов в диапазоне температур 300–1000 К: 1 – $C_3H_8 + C_3H_8 = C_6H_6 + 5H_2$; 2 – $C_4H_{10} + C_4H_{10} = C_8H_{10} + 5H_2$; 3 – $C_4H_{10} + C_6H_{14} = C_8H_{10} + C_2H_6 + 4H_2$; 4 – $C_3H_8 + C_7H_{16} = C_8H_{10} + C_2H_6 + 4H_2$.

на 100–150 К. Кроме того, в диапазоне рассчитанных температур образование алканов с большей, чем у компонентов сырья, молекулярной массой невозможно [9].

На рис. 2 приведены данные по равновесной конверсии углеводородов для описанных выше (см. рис. 1) направлений совместного превращения. Видно, что при взаимодействии молекул бутана и гексана, а также пропана и гептана с образованием ксилолов и этана

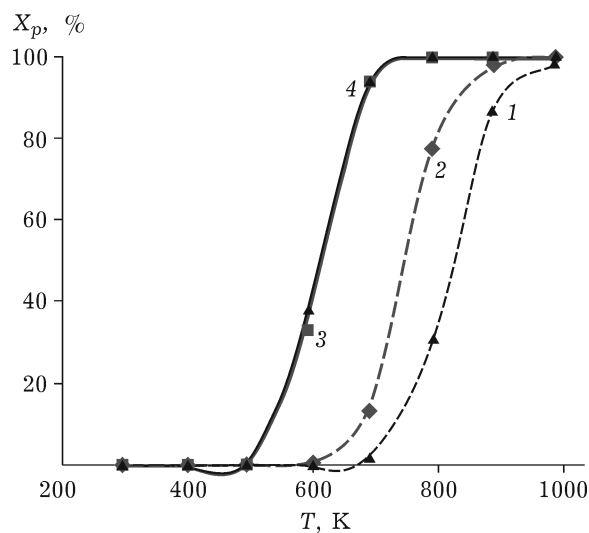


Рис. 2. Зависимость равновесной конверсии бутана, пропана, а также их смесей с гексаном и гептаном (X_p) от температуры: 1 – $C_3H_8 + C_3H_8 = C_6H_6 + 5H_2$; 2 – $C_4H_{10} + C_4H_{10} = C_8H_{10} + 5H_2$; 3 – $C_4H_{10} + C_6H_{14} = C_8H_{10} + C_2H_6 + 4H_2$; 4 – $C_3H_8 + C_7H_{16} = C_8H_{10} + C_2H_6 + 4H_2$.

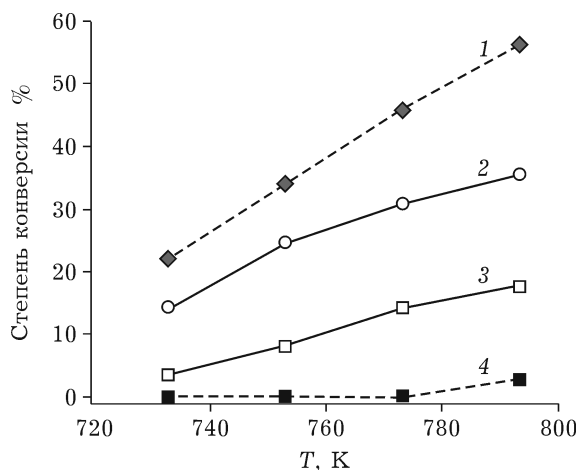


Рис. 3. Зависимость степени конверсии пропана и бутана от температуры (ОСПС = 3.2 ч^{-1}): 1 – бутан, 2 – бутан + гексан, 3 – пропан + гептан, 4 – пропан.

существенные значения равновесной конверсии достигаются при температуре 650 К. В случае ароматизации бутана и пропана приемлемые значения равновесной конверсии достигаются при более высоких температурах (примерно 800 К) вследствие меньшей термодинамической вероятности осуществления данных реакций.

Проведены сравнительные каталитические испытания по превращению пропана и смеси пропана с гептаном, бутана и смеси бутана с гексаном. На рис. 3 представлены зависимости степени конверсии пропана и бутана от температуры при индивидуальном превращении, а также при их совместном превращении с гептаном и гексаном. Видно, что при температурах 733–773 К превращение пропана отсутствует. Дальнейшее повышение температуры реакции до 793 К сопровождается конверсией пропана (2.9%). При введении в реакционную среду гептана уже при температуре 733 К степень конверсии пропана составляет 3.5%, а по мере увеличения температуры реакции до 793 К степень превращения достигает 17.7%. В отличие от пропана, уже при 733 К степень превращения бутана равна 22.0%, а с ростом температуры степень его конверсии достигает 56.2% при 793 К. В случае совместного превращения бутана и гексана степень конверсии бутана увеличивается с 14.0 (733 К) до 35.4% (793 К).

Таким образом, при введении в реакционную среду гептана степень конверсии про-

пана становится выше по сравнению с его индивидуальным превращением. Однако при совместном превращении бутана и гексана конверсия бутана при индивидуальном превращении выше, чем при превращении бинарной смеси. Такая закономерность изменения конверсии углеводородных газов указывает на сложный механизм взаимодействия молекул.

Основным направлением превращения пропана является крекинг с образованием метана и этана, а в продуктах превращения бутана, наряду с продуктами крекинга (метан, этан, пропан), присутствует изобутан. Ароматические углеводороды в диапазоне температур 733–793 К отсутствуют.

Сопоставление выхода полученных продуктов реакции при превращении гептана и его совместном превращении с пропаном при температуре 773 К показывает, что при сравнительно близкой степени конверсии гептана, как при его индивидуальном превращении (85.3 мас. %), так и при совместном превращении с пропаном (83.4 мас. %), выход изогептанов существенно не меняется и составляет 34.7–35.6 мас. %. Наблюдается увеличение выхода углеводородных газов (метана, этана) при совместном превращении пропана и гептана на 4.7 мас. % по сравнению с превращением гептана. Также в продуктах реакции обнаружены бутаны, пентаны и гексаны, выход которых существенно не зависит от типа сырья. На рис. 4, а приведены данные по выходу ароматических углеводородов при превращении гептана и его смеси с пропаном. Видно, что при превращении гептана выход ароматических углеводородов составляет 27.1 мас. %. Введение пропана в реакционную среду с гептаном приводит к снижению выхода аренов до 23.0 мас. %. При превращении гексана и его совместном превращении с бутаном степень конверсии гексана составляет 78.6 и 80.4 % соответственно. Вы-

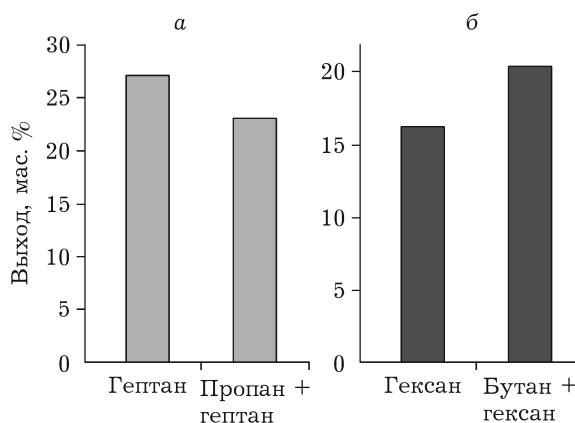


Рис. 4. Зависимость выхода ароматических углеводородов при превращении гептана и пропана с гептаном (а), гексана и бутана с гексаном (б) ($T = 773$ К, ОСПС = 3.2 ч⁻¹).

ход изогептанов варьирует в пределах 53.2–55.4 мас. %. Также при совместном превращении бутана и гексана на 4.1 мас. % растет выход углеводородных газов. Содержание ароматических углеводородов (см. рис. 4, б) при превращении гексана составляет 16.3 мас. %, а введение в реакционную среду бутана способствует росту выхода аренов до 20.4 мас. %. Ароматические углеводороды при превращении пропана и бутана, как упоминалось ранее, при данной температуре отсутствуют.

По результатам каталитических испытаний можно отметить, что в случае бинарного сырья наблюдается эффект сопряжения реакций при превращении углеводородов с разной молекулярной массой. Причем в случае пропана и гептана превращение пропана способствует росту выхода только продуктов крекинга, а при совместном превращении бутана и гексана эффект сопряжения приводит к увеличению как выхода продуктов крекинга, так и ароматических углеводородов.

В табл. 1 представлены кинетические параметры образования ароматических углеводородов из гексана, гептана и бинарных сме-

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры образования ароматических углеводородов.

Характеристики	Гептан	Гептан + пропан	Гексан	Гексан + бутан
Константа скорости реакции $K_a \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1}$ ($T = 773$ К)	3.4	1.9	1.9	2.5
Селективность ароматизации $S_a = K_a/K_0$ ($T = 773$ К)	0.6	0.5	0.4	0.5
Энергия активации реакции $E_a, \text{кДж/моль}$	50.0	140.6	90.7	80.1

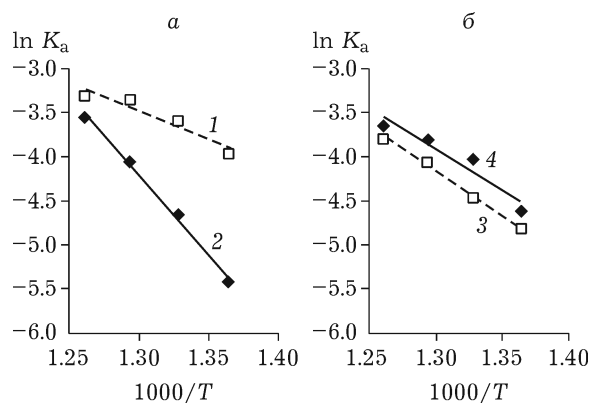


Рис. 5. Зависимость $\ln K_a$ от температуры ($1000/T$): а – гептан (1), пропан + гептан (2); б – гексан (3), бутан + гексан (4).

сей алканов. Видно, что константа скорости реакции ароматизации для гептана составляет $K_a = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, а при совместном превращении пропана и гептана она снижается практически вдвое – до $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для смеси $C_3 + C_7$ также наблюдается снижение селективности ароматизации до 0.5 по сравнению с превращением гептана (0.6). В отличие от предыдущей пары углеводородов, эффект сопряжения при превращении бутана и гексана приводит к увеличению K_a в 1.3 раза – с $1.9 \cdot 10^{-2}$ до $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Кроме того, селективность ароматизации смеси бутана с гексаном возрастает по сравнению с превращением гексана с 0.4 до 0.5.

Из данных по зависимости $\ln K_a$ от температуры (рис. 5, а) следует, что в области температур 733–793 К ($1000/T = 1.36$ – 1.26) активность катализатора в реакции ароматизации гептана существенно выше, чем при совместном его превращении с пропаном. Иная закономерность наблюдается при превращении гексана и бутана (см. рис. 5, б). Видно, что во всем диапазоне температур активность катализатора в ароматизации гексана с бутаном выше, чем при ароматизации гексана. Кроме того, скорость ароматизации гептана выше, чем скорость ароматизации гексана.

Рассчитанное значение наблюдаемой энергии активации образования ароматических углеводородов из гептана $E_a = 50.0 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 1), а при введении в реакционную среду пропана оно возрастает практически в три раза (140.6 кДж/моль). Совокупность пред-

ставленных результатов указывает на то, что при превращении смеси $C_3 + C_7$ пропан препятствует протеканию реакции совместной ароматизации. При введении в реакционную среду бутана наблюдаемая энергия активации образования ароматических углеводородов при совместном превращении $C_4 + C_6$ снижается до 80.1 кДж/моль по сравнению с E_a гексана (90.7 кДж/моль), что указывает на более благоприятные условия протекания реакции.

Из приведенных данных следует, что реакция совместного превращения углеводородов в первую очередь определяется природой молекулы легкого алкана, поскольку именно активация молекул пропана и бутана служит лимитирующей стадией реакции образования ароматических углеводородов при их совместном превращении.

В работе [13] получены следующие данные по теплоте образования карбокатионов при отрыве гидрид-ионов от молекул пропана и бутана: теплота образования первичного катиона для пропана равна 869 кДж/моль , для бутана – 844 кДж/моль ; в случае образования вторичного иона из пропана она равна 802 кДж/моль , а из бутана – 765 кДж/моль . Кроме того, если в реакционной среде бутан предварительно подвергается изомеризации с получением изобутана, то возможно образование третичного карбокатиона. При этом для отрыва гидрид-иона минимальное значение теплоты должно составлять 706 кДж/моль . Таким образом, бутан обладает большей реакционной способностью вследствие меньших энергетических затрат, требуемых для отрыва гидрид-иона.

Ранее [10] мы сделали предположение о том, что реакция совместного превращения бутана и гексана протекает на бинарных центрах $Pt^\sigma - L_z$, где Pt^σ – электронно-дефицитная платина с зарядом, близким к +2, а L_z – кислотный центр Льюиса на носителе. Данные центры обладают бифункциональными свойствами. При этом активация молекулы бутана осуществляется на L_z , в то время как молекула гексана активируется на платиновом центре Pt^σ . Ароматические углеводороды образуются из единого переходного комплекса, сформированного двумя активированными молекулами. Этим объясняются наблю-

даемые эффекты снижения энергии активации и увеличения константы скорости реакции ароматизации по сравнению с превращением гексана. Очевидно, что в случае превращения пропана и гептана единый переходный комплекс не образуется, судя по существенному увеличению энергии активации и константы скорости ароматизации по сравнению с превращением гептана. По-видимому, для активации молекулы пропана и ее совместного превращения с гептаном в ароматические углеводороды необходимо наличие кислотного центра Льюиса L_z большей силы. Несмотря на это, эффект сопряжения при введении гептана в реакционную среду к молекуле пропана присутствует и выражается, прежде всего, в увеличении его степени конверсии по сравнению с индивидуальным превращением. Однако основной реакцией при этом является крекинг с образованием метана и этана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о взаимном влиянии углеводородов в сырье на основные закономерности протекания реакции. Вместе с тем можно констатировать, что превращение углеводородных газов совместно с углеводородами с большей молекулярной массой более выгодно по сравнению с их индивидуальным превращением в диапазоне температур 733–793 К. Прежде всего это заключается в значительно меньших энергетических затратах, необходимых для активации молекулы алкана. Однако, если для бутана каталитическая система Pt/Al₂O₃,

по-видимому, обладает достаточной силой и концентрацией акцепторных центров, способных к отрыву гидрид-иона и последующему превращению активированной молекулы в ароматические углеводороды совместно с гексаном, то в случае пропана силы и концентрации таких центров не достаточно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Mi-Hyun L., Nagaraja B. M., Lee K. Y., Kwang-Deog J. // *Catal. Today*. 2014. Vol. 232, No. 1. P. 53–62.
- 2 Lira A., Tailleur R. G. // *Fuel*. Vol. 97. 2012. P. 49–60.
- 3 Moreau F., Gnep N. S., Lacombe S., Merlen E., Guisnet M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. Vol. 230, Issues 1–2. P. 253–262.
- 4 Yu G. X., Zhou X. L., Liu F., Li C. L., Chen L. F., Wang J. A. // *Catal. Today*. 2009. Vol. 148, Issues 1–2. P. 70–74.
- 5 D'Ippolito S. A., Vera C. R., Epron F., Samoila P., Espedel C., Marjot P., Gutierrez L. B., Pieck C. L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 370, Issues 1–2. P. 34–41.
- 6 Pieck C. L., Vera C. R., Parera J. M., Giménez G. N., Serra L. R., Carvalho L. S., Rangel M. S. // *Catal. Today*. 2005. Vol. 107–108. P. 637–642.
- 7 Пат. 2144056 РФ, 2000.
- 8 Белый А. С., Смоликов М. Д., Кирьянов Д. И., Проскура А. Г., Удрас И. Е., Дуплякин В. К., Луговской А. И., Логинов С. А., Ващенко П. М. // *Катализ в нефтеперерабатывающей пром-сти*. 2003. № 6. С. 3–12.
- 9 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Белый А. С. // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49, № 6. С. 496–501.
- 10 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Паукштис Е. А., Белый А. С. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51, № 4. С. 296–302.
- 11 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Киреева А. С., Паукштис Е. А., Буяльская К. С., Гуляева Т. И., Белый А. С. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55, № 1. С. 82–89.
- 12 Островский Н. М., Белый А. С., Коломынцев Ю. Н., Дуплякин В. К. // *Химия и технология топлив и масел*. 1989. № 10. С. 13–15.
- 13 Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985. 280 с.