

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Р. О. ОРЫНБАСАР, Б. ТУКТИН, А. А. ШАПОВАЛОВ

## ПРЕВРАЩЕНИЕ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА Pd-Cr/SiO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

Исследовано превращение сжиженного нефтяного газа (СНГ) на Pd-Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторах в присутствии паров воды. При варьировании температуры процесса в пределах 400–600°C показано, что максимальная степень превращения СНГ в C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-олефины достигается при 550°C.

Легкие олефины широко используются в промышленных процессах производства полизтилена, полипропилена, полистирола и других полимерных материалов. В литературе [1–5] имеется информация о получении легких олефинов термическим крекингом нафты, каталитическим дегидрированием пропана и бутанов. Авторы [2] считают, что катализаторы на основе Pt-металлов являются высокоэффективными системами дегидрирования н-алканов. В работах [2–5] проведено исследование влияния водорода и паров воды на процесс дегидрирования пропана и бутанов на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных калием, индием и оловом. Было выведено кинетическое уравнение, хорошо описывающее дегидрирование пропана и бутанов. Показано, что присутствие водорода тормозит реакцию дегидрирования н-алканов, тогда как влияние паров воды неоднозначно и зависит от природы катализатора.

Ранее нами было найдено, что выход олефинов при дегидрировании сжиженного нефтяного газа на Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторе зависит от давления паров воды [6]. Оптимальные условия проте-

кания процесса соответствуют давлению – 150 мм рт. ст. паров H<sub>2</sub>O. В данной работе изучено превращение смеси C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-алканов, входящих в состав сжиженного нефтяного газа, на Pd-Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторах при варьировании температуры процесса.

### Экспериментальная часть

Реакция превращения сжиженного нефтяного газа (СНГ) проводилась в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали послойно 2 мл кварца, смесь 5 мл катализатора с 5 мл кварца и 2 мл кварца. Катализатор обрабатывали воздухом (3 ч) при 550°C. После каждого опыта катализатор регенерировали путем обработки воздухом при 550°C. Процесс превращения СНГ изучали при варьировании температуры в пределах 400–600°C, объемная скорость подачи сырья – 600 ч<sup>-1</sup>, давление 0,1 МПа и P<sub>H2O</sub> – 150 мм рт. ст.

Биметаллические Pd-Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторы готовили пропиткой гранул SiO<sub>2</sub> водными растворами солей: Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и PdCl<sub>2</sub>, сушили при 150°C и прокаливали при 550°C.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1. приведены сводные результаты, полученные при превращении СНГ на Pd-Cr(1:1)/SiO<sub>2</sub> катализаторе, в присутствии паров воды и при варьировании температуры от 400 до 600°C. С ростом температуры степень конверсии СНГ возрастает от 15,2 до 32,6% ( $t=550^{\circ}\text{C}$ ), а затем незначительно снижается – 31,8%. В этих условиях выходы C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-олефинов и водорода увеличивались от 1,8 до 26,6% и от 2,0 до 13,2% соответственно. При 600°C образование водорода снижается от 13,2 до 8,7%.

Из данных, приведенных в табл., следует, что состав образующихся олефинов зависит от соотношения C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>-алканов в сжиженном нефтяном газе. В сырье преобладает содержание

пропана (65%), а бутана (14,6%), и изо-бутана (13,1%) значительно меньше. Наличие в продуктах реакции метана (13,2–7,6%) и более высокой концентрации этана (12,4–6,3%) по сравнению с исходным сырьем (4,9%) свидетельствует о протекании побочной реакции крекинга по >С–С<-связи, которая более интенсивно идет при 400–450°C. Необходимо отметить, что крекингу по С–С-связи подвергаются, в основном, пропан и изобутан и в меньшей степени бутан. В этих условиях доля процесса дегидрирования н-алканов с образованием олефинов не превышает 1,8–11,2%.

Однако, среди C<sub>4</sub>-олефинов (400–450°C) не обнаружен бутилен, а при 500–550°C его выход составляет всего 1,4–3,4%. Эти показатели позволяют сделать вывод о различном механизме адсорбции и превращения бутанов по сравнению с

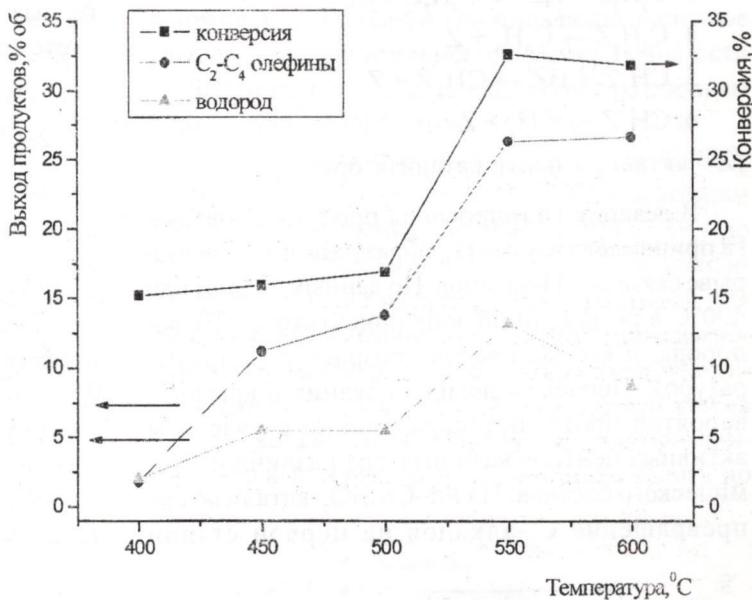


Рис. 1. Влияние температуры на степень конверсии СНГ, выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и водорода V<sub>об</sub> = 600 ч<sup>-1</sup>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 150 мм рт. ст.

Влияние состава СНГ на направление его превращения на катализаторе Pd-Cr/SiO<sub>2</sub> (1:1).  
V<sub>об</sub> = 600 ч<sup>-1</sup>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 150 мм рт. ст.

Состав катализата, %, об.	400	450	500	550	600	Состав исход. СНГ
Метан	13,2	10,2	7,6	9,1	12,7	–
Этан	12,4	7,4	6,3	6,9	10,4	4,9
Этилен	–	–	Сл.	2,3	8,1	–
Пропан	53,0	52,2	50,1	30,8	26,0	65,0
Пропилен	1,8	7,8	10,0	16,0	16,2	2,4
Изобутан	7,1	7,9	8,1	6,9	7,5	13,1
Бутан	10,5	8,8	8,6	6,8	8,1	14,6
Изобутилен	–	3,4	2,4	4,6	2,3	–
Бутилен	–	–	1,4	3,4	Сл.	–
Водород	2,0	5,5	5,5	13,2	8,7	–
конверсия	15,2	15,9	16,9	32,6	31,8	–
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> -олефины	1,8	11,2	13,8	26,3	26,6	–

пропаном. В случае бутана при контакте с катализатором предпочтительно идет разрыв C–C-связи с образованием метана и этана ( $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ), хотя в целом общая степень конверсии бутана приближается к  $\sim 50\%$ . Такая же картина наблюдается и в случае изобутана. Не исключается, что при крекинге  $\text{C}_4$ -алканов по  $>\text{C}-\text{C}<$ -связи вероятно образование пропана, который также принимает участие во второй стадии процесса дегидрирования с образованием пропилена. Наиболее реакционноспособным при контакте с  $\text{Pd-Cr}(1:1)/\text{SiO}_2$  катализатором является пропан, максимальная степень его конверсии более 65%.

Механизм процесса крекинга бутанов можно описать следующей схемой:

1.  $\text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Z} + \text{CH}_3\text{Z}$
2.  $\text{H}_2 + 2\text{Z} \rightarrow 2\text{HZ}$
3.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Z} + \text{HZ} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{Z} + \text{Z}$
4.  $\text{C}_3\text{H}_8\text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{Z}$
5.  $\text{CH}_3\text{Z} + \text{HZ} \rightarrow \text{CH}_4\text{Z} + \text{Z}$
6.  $\text{CH}_4\text{Z} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Z}$

(Z – активный центр катализатора).

В реакции гидрирования продуктов крекинга принимает участие  $\text{H}_2$ , образующийся при разрыве связи  $>\text{C}-\text{H}$ -алканов. По данным табл. 1, при  $400^{\circ}\text{C}$  в реакционной зоне присутствует 2% водорода, и его количество возрастает с температурой. Процессы дегидрирования и крекинга вероятно протекают параллельно с участием активных центров катализатора различного химического состава. На  $\text{Pd-Cr/SiO}_2$ -катализаторе превращение  $\text{C}_4$ -алканов на первой стадии

предпочитительно протекает по крекинговому маршруту.

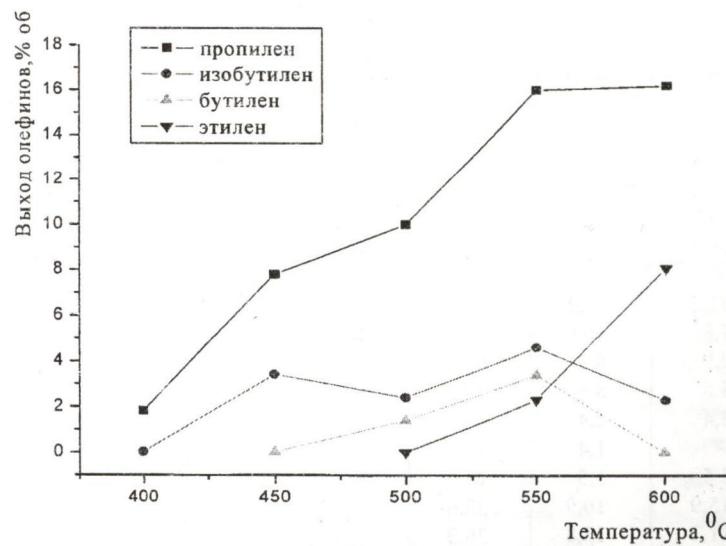
Из рис. 2, где приведена зависимость выхода модельных олефинов от температуры превращения СНГ, следует, что при дегидрировании пропана преимущественно образуется пропилен с максимальным выходом 16,2% ( $600^{\circ}\text{C}$ ). При  $400^{\circ}\text{C}$  в катализате обнаружено 1,8%  $\text{C}_3\text{H}_6$ , тогда как изобутилен (3,4%), бутилен (1,4%) и этилен (2,3%) образуются при более высоких температурах – 450, 500 и  $550^{\circ}\text{C}$  соответственно.

Исходя из кинетических данных, авторы работы [2] определили механизм дегидрирования пропана на алюмоплатиновых катализаторах, модифицированных калием, оловом и индием. Сравнительный анализ экспериментальных результатов и литературных данных показал, что механизм дегидрирования сжиженного нефтяного газа с высоким содержанием пропана согласуется со следующей стадийной схемой [2]:

1.  $\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Z} + \text{HZ}$
2.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Z} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Z} + \text{HZ}$
3.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{Z}$
4.  $2\text{HZ} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{Z}$

(Z – активный центр катализатора)

Согласно представленного механизма, скорость процесса дегидрирования может тормозится наиболее медленной стадией (I) – адсорбции пропана на катализаторе с образованием полуgidрированной формы ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{Z}$ ). Кроме того, водород, находящийся в адсорбированном состоянии (HZ), также может влиять на протекание процесса в



**Рис. 2.** Влияние температуры на выход  $\text{C}_2\text{--C}_4$ -олефинов при превращении СНГ на  $\text{Pd-Cr/SiO}_2$ -катализаторе, отношение  $\text{Pd/Cr} = 1/1$ ,  $V_{\text{об}} = 600 \text{ см}^3$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 150 \text{ мм рт. ст.}$

результате блокирования активных центров. В кинетическом уравнении реакции дегидрирования пропана [2] константы поверхностных концентрации пропилена и водорода входят в знаменатель. В связи с этим увеличение их концентрации на поверхности катализатора будет тормозить реакцию дегидрирования.

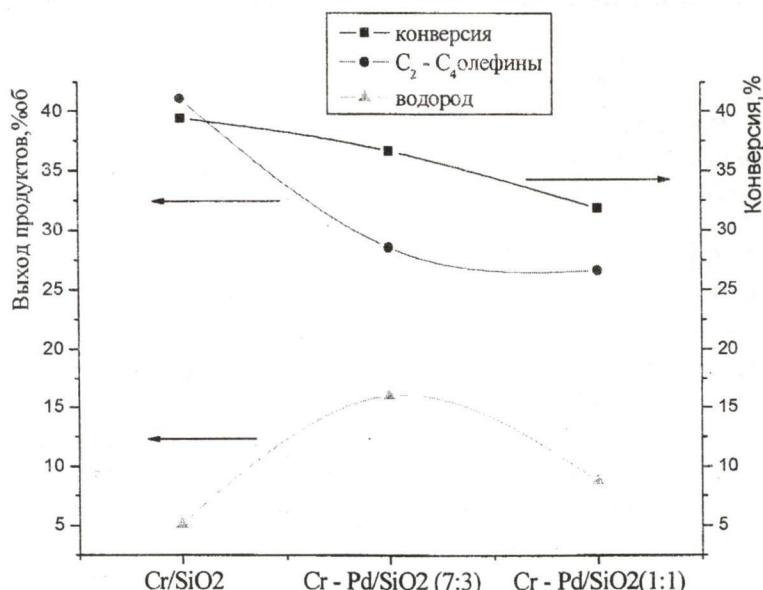
Степень блокирования поверхности продуктами реакции дегидрирования и крекинга алканов находится в прямой зависимости от энергии их связи с активными центрами катализатора. Из литературных калориметрических данных [7] известно, что теплота адсорбции водорода на Pd/SiO<sub>2</sub>-катализаторе колеблется в пределах 149,0–4,0 кДж/моль в зависимости от степени заполнения. Методом термопрограммированной десорбции водорода с Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора показано, что при 300°C практически весь H<sub>адс</sub> (97%) снимается с поверхности [8]. Учитывая, что процесс превращения C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-алканов протекает в интервале 400–600°C, в этих условиях можно предполагать быструю рекомбинацию 2H<sub>адс</sub> → H<sub>2</sub>. При низких степенях заполнения поверхности водородом торможение реакции дегидрирования сжиженного нефтяного газа будет незначительным. В случае Pd–Cr/SiO<sub>2</sub>-катализатора энергия связи H<sub>2</sub> значительно ниже, чем на Pd/SiO<sub>2</sub> из-за действия хрома [7].

Для выяснения роли пропилена и других олефинов, образующихся при превращении сжиженного нефтяного газа на Pd–Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторе, необходимо рассмотреть энергетический фактор

взаимодействия олефинов с металлами с образованием π-комплексов. Необходимо отметить, что хроматографически было обнаружено присутствие пропилена в составе исходного сжиженного нефтяного газа (табл.). Концентрация его может колебаться в широких пределах от 2,4 до 10,7%. В этих условиях тормозящий эффект адсорбированного пропилена возрастает в результате его конкурирующей адсорбции с образованием π-комплекса по сравнению с более инертными н-алканами [10]. При взаимодействии олефинов с палладием образуются π-комплексы, в которых акцептором электронов выступает палладий, а олефины-доноры электронов. Связь между олефином и атомом палладия делокализована. В отличие от палладия хром слабо взаимодействует сmonoолефинами, π-комплексы неустойчивы [10]. Влияние поверхностных π-комплексов Pd-олефинов на конверсию н-алканов следует из сравнительного анализа активности Cr/SiO<sub>2</sub> и Pd–Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторов с различным соотношением Pd/Cr (рис. 3).

При переходе от монометаллического Cr/SiO<sub>2</sub> к биметаллическим Pd–Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторам степень превращения СНГ снижается от 39,4 до 36,6 и 31,8% соответственно. Такая же зависимость от состава катализатора характерна для выхода C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-олефинов, т.е. процесс дегидрирования н-алканов снижается в этом ряду. Максимальный выход олефинов (41,1%) обнаружен на Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторе. Наряду с дегидрированием протекает крекинг C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-алканов вплоть до

Рис. 3. Влияние состава катализатора на конверсию СНГ и выход продуктов реакции. t = 600°C, V<sub>ос</sub> = 600 ч<sup>-1</sup>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 150 мм рт. ст.



образования  $C_{\text{адс}}$ . Исходя из зависимости выхода водорода от состава катализатора можно полагать, что глубокий крекинг н-алканов с большей скоростью идет на биметаллических  $\text{Pd}-\text{Cr}/\text{SiO}_2$ -катализаторах. Снижение активности  $\text{Pd}-\text{Cr}/\text{SiO}_2$  в реакции дегидрирования объясняется различной скоростью образования и десорбции олефинов с активных центров.

### Выводы

1. Конверсия  $C_3-C_4$ -алканов на хромсодержащих катализаторах протекает по двум направлениям: крекинг по  $>\text{C}-\text{C}<$ - и  $>\text{C}-\text{H}$ -связи.
2. Выход  $C_2-C_4$ -олефинов снижается в ряду катализаторов:  $\text{Cr}/\text{SiO}_2 > \text{Cr}-\text{Pd}(7:3)/\text{SiO}_2 > \text{Cr}-\text{Pd}(1:1)/\text{SiO}_2$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Котельников Г.Р. // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 2. С. 276-283.
2. Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 1. С. 72.
3. Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 3. С. 509; 1993. Т. 34, № 4. С. 667.
4. Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 4. С. 504.
5. Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши

Тхоанг // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 6. С. 851.

6. Закумбаева Г.Д., Орынбасар Р.О., Туктин Б.Т., Комашко Л.В. // Известия НАН РК. 2006. №6. С. 21-24.
7. Закумбаева Г.Д., Найдин В.А., Достияров А.М., Егизбаева Р.И. // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2440.
8. Aben P.C. // J. Catalys. 1968. V. 10, N 3. P. 224.
9. Закумбаева Г.Д., Найдин В.А., Дағиров Т.С., Литвякова Э.Н., Курашвили Л.М. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, вып. 1. С. 126.
10. Херберхольд М.  $\pi$ -комплексы металлов. М.: Мир, 1975. 449 с.

### Резюме

Сұйытылған мұнай газдарының  $\text{Pd}-\text{Cr}/\text{SiO}_2$ -катализаторларында су буының катысында қанықлаған көмірсутектерге айналу зерттелді. Процесс температурасын 400–600 °C аралығында өзгерту кезінде сұйытылған мұнай газдарының  $C_2-C_4$ -олефиндерге айналу дәрежесінің 550°C-та жоғары болатындығы аныкталды.

### Summary

In the work, the conversation of liquified petroleum gas (LPG) over the  $\text{Pd}-\text{Cr}/\text{SiO}_2$ -catalysts at the presence of water steam has been investigated at varying temperature from 400°C to 600°C. The maximum LPG conversion into  $C_2-C_4$ -olefins reaches at 550°C.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского  
МОН РК, г. Алматы

Поступила 3.05.07г.