

УДК 665.64.097.3:542.97

DOI: 10.15372/KhUR20150609

## Исследование каталитической активности Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции совместного превращения метана и *n*-пентана

Н. В. ВИНИЧЕНКО<sup>1,2</sup>, Д. В. ГОЛИНСКИЙ<sup>1</sup>, А. С. БЕЛЫЙ<sup>1,2</sup>, В. В. ПАШКОВ<sup>1</sup>, О. В. КРОЛЬ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: ostanina\_n@mail.ru

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, ул. проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

### Аннотация

Рассмотрено влияние соотношения метан/платина на адсорбционные свойства алюмоплатинового катализатора. Рассчитана степень дегидрирования метана на поверхности Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для всего диапазона изучаемых соотношений CH<sub>4</sub>/Pt. Обнаружена реакционная способность адсорбированных форм метана в формировании связи C–C при совместном превращении с *n*-пентаном и образовании ароматических углеводородов.

**Ключевые слова:** метан, *n*-пентан, алюмоплатиновый катализатор, адсорбция, ароматические углеводороды

### ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 1970-х годов переработка природного (ПГ) и попутного нефтяного (ПНГ) газов остается актуальной задачей. В России ежегодно добывается 650–660 млрд м<sup>3</sup> ПГ, который преимущественно используется в качестве топлива; на нужды химической промышленности затрачивается только 2.5–5.0 % добываемого ПГ. Ежегодный объем добычи ПНГ в РФ составляет 69–72 млрд м<sup>3</sup> и по уровню его факельного сжигания Россия считается мировым “лидером”: объем сжигания ПНГ в 2012 г. составил 17.1 млрд м<sup>3</sup> [1]. Это приводит к крайне негативным экономическим, экологическим и социальным последствиям. Таким образом, проблема рационального использования ПГ и ПНГ крайне актуальна. Основной компонент этих газов – метан. Высокая прочность связей C–H в молекуле CH<sub>4</sub> (энергия диссоциации 435.8 кДж/моль) затрудняет его эффективное использование в промышленных масштабах. С целью активации метана в реакционную среду, как правило, вводят кислородсодержащие молекулы. Таким способом в промышленном масштабе реализованы процессы окислительной переработки CH<sub>4</sub> в синтез-газ, из которого в дальнейшем можно получать кислородсодержащие соединения, синтетическую нефть. Широко изучалась одностадийная реакция окислительной конденсации метана в углеводороды C<sub>2</sub> [2]. В начале 1990-х годов был предложен еще один способ активации CH<sub>4</sub> путем проведения реакции в две стадии. На первой стадии при температурах 300–450 °С метан хемосорбировали с разрывом связи C–H и образованием молекулярного водорода. Между соседними дефицитными фрагментами CH<sub>x</sub> (x = 3) могут образовываться связи C–C. Для выхода в газовую фазу образующиеся предшественники углеводородов C<sub>2+</sub> выдерживали в токе H<sub>2</sub> при более низкой температуре [3].

К настоящему времени вопрос адсорбции метана, его последующей активации и превращения в C<sub>2</sub>-углеводороды широко изучен

К настоящему времени вопрос адсорбции метана, его последующей активации и превращения в C<sub>2</sub>-углеводороды широко изучен

для катализаторов с высоким содержанием металлов (3–10 мас. %) [4–7], преимущественно VIII группы.

Еще одно направление превращения метана – неокислительная конверсия в ароматические углеводороды. Процесс проводят в одну стадию при температурах 823–1023 К и атмосферном давлении. В настоящий момент наибольший интерес представляют катализаторы на основе Mo/HZSM-5 [8–12]. Однако серьезной проблемой остается крайне быстрая дезактивация цеолитных катализаторов.

В данной работе изучено влияние соотношения  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  на величину адсорбции метана в присутствии  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и реакционную способность адсорбированных  $\text{CH}_x$ -частиц в реакции совместного превращения с *n*-пентаном.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализатора исходный носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 177.7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0.68 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d_{\text{ср}} = 154 \text{ \AA}$ ) модифицировали водным раствором щавелевой кислоты в количестве 3 мас. %. На высушенный при 140 °С и прокаленный в токе осушенного воздуха (500 °С) образец наносили платину в количестве 1 мас. % из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в смеси с кислотами-конкурентами: 1 М  $\text{HCl}$  (1 мас. %) и 1 М  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (1.5 мас. %). Высушенный при 120 °С катализатор прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С, а затем восстанавливали в атмосфере водорода. Методом кислородного титрования преадсорбированного на поверхности катализатора водорода [13, 14] определяли дисперсность платины, которая составила 96 %.

Величину адсорбции метана определяли в диапазоне температур 20–550 °С. Метан подавали в реактор идеального смешения в молярном соотношении  $\text{CH}_4/\text{Pt} = (1/1)–(16/1)$ . Загруженный катализатор предварительно восстанавливали в токе осушенного водорода при 500 °С в течение 1 ч. Затем для удаления из системы слабосвязанного водорода катализатор продували аргоном (Ar) в течение 2 ч, снижали температуру реактора до комнатной в токе Ar и подавали смесь метан/аргон. Аргон использовался в качестве внутреннего стандарта. После изучения адсорбционных свойств в реакционную среду к ме-

тану при 550 °С подавали *n*-пентан (молярное соотношение  $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_4 = 1/1$ ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что адсорбция метана в исследуемом диапазоне молярных соотношений  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  (1 : 1)–(16/1) начинается при температуре 475 °С. На рис. 1 представлены данные по адсорбции метана на поверхности алюмоплатинового катализатора при температурах 475–550 °С для различных соотношений метан/платина. При температуре 475 °С величина адсорбции  $\text{CH}_4$  изменяется от 0.03 до 0.4 моль  $\text{CH}_4/\text{моль Pt}$  (см. рис. 1, а). В реакционной системе присутствует водород (0.05–0.3 моль  $\text{H}_2/\text{моль Pt}$ ), что указывает на гетеролитическую диссоциацию молекулы метана и образование уг-

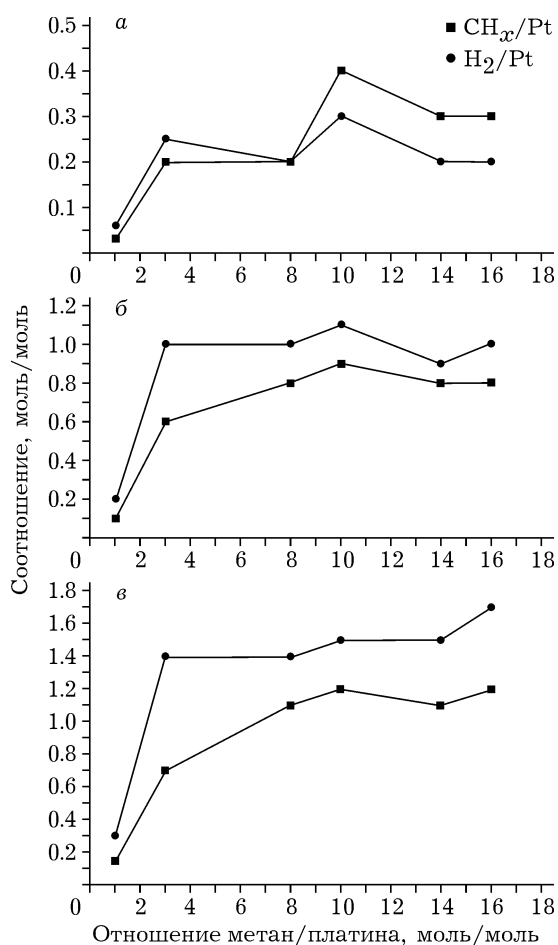


Рис. 1. Адсорбция метана и количество выделившегося водорода при 475 (а), 525 (б) и 550 °С (в).

леводородных фрагментов на поверхности катализатора и молекулярного водорода.

С ростом температуры величина адсорбции CH<sub>4</sub> для всех соотношений метан/платина повышается. При температуре 525 °С (см. рис. 1, б) она сильно зависит от соотношения метан/платина. При низких соотношениях CH<sub>4</sub>/Pt величина адсорбции не превышает 0.6 моль, а при CH<sub>4</sub>/Pt = 8–16 она достигает 0.8–0.9 моль CH<sub>4</sub>/моль Pt. Количество выделившегося водорода при CH<sub>4</sub>/Pt = 1 : 1 составляет 0.2 моль H<sub>2</sub>/моль Pt, а в диапазоне (3 : 1)–(16 : 1) моль CH<sub>4</sub>/моль Pt – от 0.9 до 1.1 моль H<sub>2</sub>/моль Pt соответственно.

При температуре 550 °С величина адсорбции метана на алюмоплатиновом катализаторе достигает максимального значения (см. рис. 1, в). При низких молярных соотношениях CH<sub>4</sub>/Pt = (1 : 1)–(3 : 1) величина адсорбции равна 0.2 и 0.7 моль CH<sub>4</sub>/моль Pt соответственно. В диапазоне соотношений (8 : 1)–(16 : 1) она колеблется от 1.0 до 1.2 моль CH<sub>4</sub>/моль Pt соответственно. Наблюдаемая незначительная сверхстехиометрия адсорбции метана может быть обусловлена диффузией водорода с платины на носитель (спилlover). При этом адсорбированный метан, подвергаясь дегидрированию, частично мигрирует на поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В реакционной системе в газовой фазе при 550 °С также присутствует водород: при CH<sub>4</sub>/Pt = 1 : 1 его количество достигает 0.3 моль H<sub>2</sub>/моль Pt. В диапазоне соотношений (3 : 1)–(16 : 1) моль CH<sub>4</sub>/моль Pt оно достигает 1.4–1.7 моль H<sub>2</sub>/моль Pt. Полученная зависимость величины адсорбции метана от соотношения CH<sub>4</sub>/Pt соответствует модели Лэнгмюра, где адсорбция сначала увеличивается пропорционально концентрации газа. Далее, по мере заполнения металлических центров на поверхности, этот рост замедляется и, наконец, при высокой избыточной концентрации адсорбция прекращается, так как покрытие поверхности становится близким к монослойному [15].

На основании полученных зависимостей рассчитано отношение Н/С для образующихся поверхностных CH<sub>х</sub>-частиц (рис. 2). С ростом температуры степень дегидрирования метана во всем диапазоне молярных соотношений возрастает. Например, для CH<sub>4</sub>/Pt = 10 : 1 при 475 °С Н/С = 2.5 ат./ат., а при 550 °С Н/С = 1.3 ат./ат.

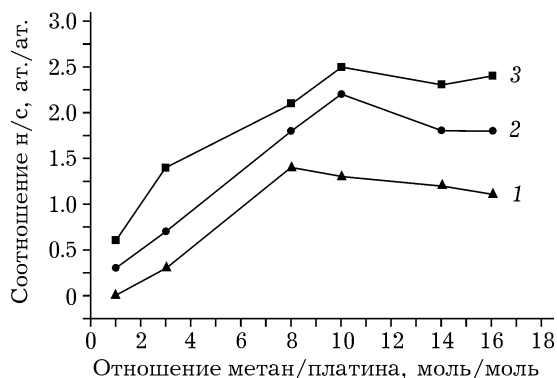


Рис. 2. Соотношение Н/С при различных температурах для молярного соотношения CH<sub>4</sub>/Pt = 1–16. Т, °С: 475 (1), 500 (2), 550 (3).

Также отмечено, что с ростом молярного соотношения CH<sub>4</sub>/Pt глубина дегидрирования метана уменьшается. При CH<sub>4</sub>/Pt = 1 : 1 и 3 : 1 отношение Н/С составляет 0 и 0.3 ат./ат. соответственно (при 550 °С), что говорит о полном распаде метана на углерод и водород. В диапазоне молярных соотношений CH<sub>4</sub>/Pt = (8 : 1)–(16 : 1) величина Н/С изменяется от 1.1 до 1.4 ат./ат. Таким образом, структура формирующихся углеводородных фрагментов CH<sub>х</sub>, образовавшихся при адсорбции метана, неоднородная.

Для исследования реакционной способности адсорбированных на поверхности катализатора углеводородных фрагментов CH<sub>х</sub> при температуре 550 °С в реактор подавали *n*-пентан (рис. 3). При индивидуальном превращении *n*-пентана углеводороды C<sub>6+</sub> (бен-

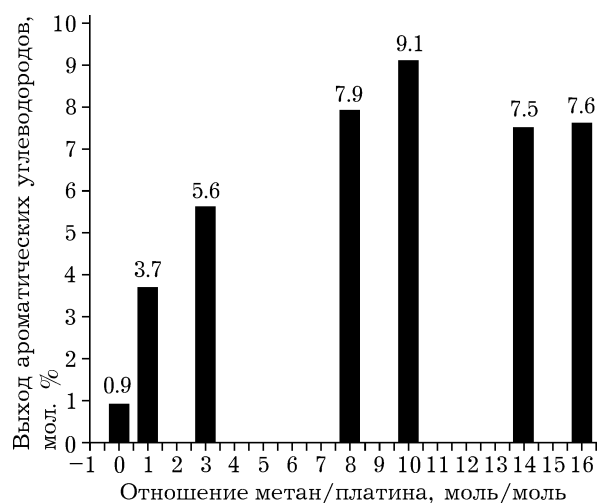


Рис. 3. Выход ароматических углеводородов из *n*-пентана при 550 °С при различных соотношениях CH<sub>4</sub>/Pt.

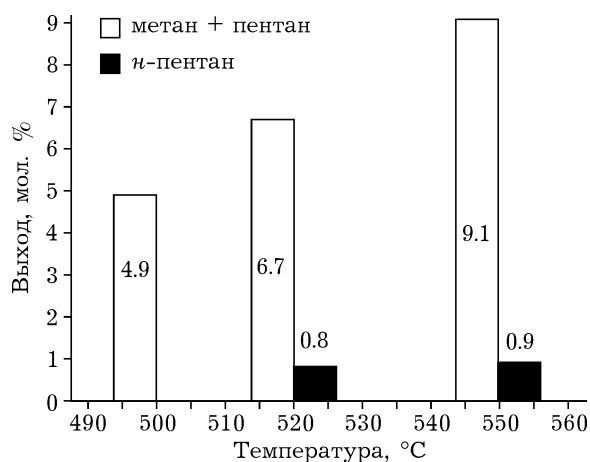


Рис. 4. Выход ароматических углеводородов из *n*-пентана при различных температурах.

зол, толуол) практически отсутствуют (0.9 мол. %). Однако добавление даже небольшого количества метана способствует увеличению выхода аренов. Максимальный суммарный выход ароматических углеводородов зафиксирован при  $\text{CH}_4/\text{Pt} = 10$  (9.1 мол. %), минимальный соответствует  $\text{CH}_4/\text{Pt} = 1 : 1$  и равен 3.7 мол. %. Увеличение выхода аренов при совместном превращении метана и *n*-пентана можно объяснить образованием новой связи С–С при взаимодействии *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  с углеродными фрагментами  $\text{CH}_x$ , которые присутствуют на поверхности катализатора. Кроме того, *n*-пентан вводят в реакционную среду с избытком метана, вследствие чего направление превращения *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  смещается в сторону ароматизации.

Изучение влияния температуры на каталитические свойства  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при совместном превращении адсорбированных форм метана ( $\text{CH}_4/\text{Pt} = 10 : 1$ ) и *n*-пентана показывает (рис. 4), что с ростом температуры выход ароматических углеводородов повышается с 4.9 мол. % при 500 °C до 9.1 мол. % при 550 °C. Увеличение выхода аренов также наблюдается и при индивидуальном превращении *n*-пентана с 0.8 мол. % при 520 °C до 0.9 мол. % при 550 °C.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что величина адсорбции метана на алюмоплатиновом катализаторе зависит от молярного отношения метан/платина. Количественные оценки степени дегидрирования

$\text{CH}_4$  на поверхности  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных соотношениях  $\text{CH}_4/\text{Pt}$  свидетельствуют о более глубокой диссоциации метана и образовании углерода и водорода при низких соотношениях  $\text{CH}_4/\text{Pt}$ . Установлено, что в отсутствие углеводородных фрагментов  $\text{CH}_x$  на алюмоплатиновом катализаторе *n*-пентан крайне слабо превращается в ароматические углеводороды (0.9 мол. %). Однако добавление даже минимального количества метана ( $\text{CH}_4/\text{Pt} = 1 : 1$  моль/моль) в реакционную среду приводит к значительному повышению выхода аренов, что свидетельствует об активности образующихся  $\text{CH}_x$ -частиц при взаимодействии с *n*-пентаном. Изучение влияния температуры на каталитические свойства  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при индивидуальном превращении *n*-пентана и совместном превращении адсорбированных частиц  $\text{CH}_4$  и *n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  показывает, что с ростом температуры выход ароматических углеводородов увеличивается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кирюшин П. А., Книжников А. Ю., Кочи К. В., Пузанова Т. А., Уваров С. А. Попутный нефтяной газ в России: Сжигать нельзя, перерабатывать. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013. 88 с.
- 2 Alvarez-Galvan M. C., Mota N., Ojeda M., Rojas S., Navarro R. M., Fierro J. L. G. // *Catal. Today*. 2011. Vol. 171. P. 15–23.
- 3 Koerts T., van Santen R.A. // *J. Catal.* 1992. Vol. 138. P. 101–104.
- 4 Amariglio H., Saint-Just J., Amariglio A. // *Fuel Proc. Tech.* 1995. Vol. 42. P. 291–323.
- 5 Martins R. L., Baldanza M. A. S., Souza M. M. V. M., Schmal M. // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 318. P. 207–212.
- 6 Moya S. F., Martins R. L., Schmal M. // *Appl. Catal. A*. 2011. Vol. 396. P. 159–169.
- 7 Belgued M., Amariglio A., Lefort L., Pareja P., Amariglio H. // *J. Catal.* 1996. Vol. 161. P. 282–291.
- 8 Shuqi M., Xiaoguang G., Lingxiao Z., Susannah S., Xinhe B. // *J. Energy Chem.* 2013. Vol. 22. P. 1–20.
- 9 Wang L., Tao M., Xie G. X. // *Catal. Lett.* 1996. Vol. 21. P. 35–41.
- 10 Tan P. L., Leung Y. L., Lai S. Y., Au C. T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. Vol. 228. P. 115–125.
- 11 Yuying S., Ding M., Xinhe B., Yide X. // *Catal. Lett.* 2000. Vol. 66. P. 161–167.
- 12 Bingsi L., Yong Y., Abdelhamid S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 214. P. 95–102.
- 13 Belyi A. S., Kiryanov D. I., Smolikov M. D., Zatolokina E. V., Udras I. E. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. Vol. 53. P. 183–190.
- 14 Белый А. С. Научные основы конструирования катализаторов риформинга бензиновых фракций. Технология производства и эксплуатации новых катализаторов. Развитие технологии процесса: дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2002.
- 15 Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.