

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**1** (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

УДК 54-44/661.715.2/665.612.2

*С. Р. КОНУСПАЕВ*<sup>1</sup>, *А. В. ВОСМЕРИКОВ*<sup>2</sup>, *Д. Б. КАРИМОВА*<sup>1</sup>,  
*Л. Н. ВОСМЕРИКОВА*<sup>2</sup>, *А. А. ВОСМЕРИКОВ*<sup>2</sup>, *А. Т. АЙТЖАН*<sup>1</sup>, *Е. Д. АШИМОВА*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-БУТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ RhH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ**

**Аннотация.** Представлены результаты превращения н-бутана на нанесенных родиевых катализаторах в стационарном режиме в интервале температуры 400–600 °С, при атмосферном давлении и объемной скорости подачи н-бутана 250 ч<sup>-1</sup>. В качестве носителей использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (силикагель), катализаторы готовили по влагоемкости носителей, содержание родия составляло 1 и 3 %. Перед началом эксперимента катализаторы восстанавливали водородом непосредственно в самом реакторе. Показано, что наряду с дегидрированием н-бутана параллельно протекает процесс крекинга, приводящий к образованию как олефинов (этилен, пропилен, бутен-1, цис- и транс-бутены-2), так и алканов (метан, этан, пропан, изобутан). В контактных газах содержится водород, эквивалентный количеству продуктов дегидрирования и деструкции. В следовых количествах в газовой фазе присутствуют несконденсированные жидкие продукты, такие как пентан и ароматические соединения. Полученные катализаторы исследовались методами электронной микроскопии с определением элементного состава отдельных участков на их поверхности и низкотемпературной адсорбции азота с определением площади удельной поверхности (БЭТ).

**Ключевые слова:** катализатор, родий, оксид алюминия, оксид кремния, дегидрирование, алканы, н-бутан, олефины.

**Введение.** На сегодняшний день химическую индустрию невозможно представить без производства низших олефинов, которые являются исходным сырьем для процессов полимеризации, химических и нефтехимических синтезов, а потребность в них неуклонно растет. Прямым способом получения олефинов остается дегидрирование алканов, содержащихся в нефти и природном газе. Несмотря на многолетнюю историю производства мономеров, создание новых активных, селективных и энергосберегающих катализаторов остается актуальной задачей и их активный поиск не прекращается до сих пор. Преимущество каталитического дегидрирования заключается в том, что с помощью правильно подобранного катализатора можно прямым путем получать и олефины, и водород.

На сегодня существуют две промышленные технологии каталитического дегидрирования: Oliflex и Cattoffin [1], однако исследования с целью получения новых более эффективных катализаторов не прекращаются. Реакции гидрирования и дегидрирования – прямые и обратные реакции и могут проходить на одних и тех же катализаторах [2, 3]. При

низких температурах, обычно до 200 °С, протекает реакция гидрирования, как экзотермическая реакция, а при высоких температурах – выше 300 °С, протекает эндотермическая реакция дегидрирования с поглощением тепла. Механизм этих реакций имеет много общего, так, реакции в присутствии окислителя в восстановительной среде проходят через образование полу-гидрированной формы [3].

Ранее в обзорной статье нами было показано [4], что среди металлов платиновой группы очень мало информации об использовании родиевых катализаторов в процессе дегидрирования, лишь в работах [5-7] приводятся сведения о дегидрировании алканов на родиевых катализаторах. Авторы [5] предлагают использовать для дегидрирования легких углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> катализаторы, содержащие 0,01–2,0 % металла платиновой группы, в том числе и родий, но выход олефинов в работе не приводится. В патенте [6] предложен одностадийный способ получения металл-углеродных наноконпозигов для дегидрирования углеводородов, представляющих собой материалы на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы, среди которых используется родий. В работе [7] предлагается дегидрирование изобутана в изобутен на катализаторе Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> и отмечено, что образец Rh/SiO<sub>2</sub> имеет низкую селективность по отношению к изобутену, лишь после добавления олова в катализатор в виде соли тетрабутилата (SnBu<sub>4</sub>) селективность образования изобутена увеличивается до 90 %.

Целью настоящей работы являлось установление особенностей и закономерностей превращения н-бутана на нанесенных родиевых катализаторах, что будет способствовать созданию новых эффективных катализаторов для получения олефинов и водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы 1 и 3 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/SiO<sub>2</sub> готовили методом пропитки по влагоемкости носителей. Вначале отбирали на ситах фракции 1,5-1,7 мм образцов γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, и прокалили их в муфельной печи при 400 °С в течение 4-х часов. Затем определяли влагоемкость носителей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, растворяли соль RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O в объеме воды влагоемкости носителя и оставляли на 12 ч. После пропитки катализаторы сушили на воздухе при периодическом перемешивании, затем помещали в сушильный шкаф на 2 ч при 120 °С. Полученные катализаторы восстанавливали в токе водорода при 350 °С в течение 4-х часов, используя муфельную печь «Nabertherm B180».

Каталитическое дегидрирование н-бутана проводили на стендовой установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Температуру процесса варьировали от 400 до 600 °С, объемная скорость подачи исходного сырья составляла 250 ч<sup>-1</sup>. В реактор с внутренним диаметром 12 мм загружали 5,0 см<sup>3</sup> катализатора. Газ из баллона подавали в реактор сверху вниз с помощью регулятора расхода газа. С помощью электрической печи происходило равномерное нагревание

реактора с размещенным в нем катализатором. Процесс вели непрерывно в течение 30 мин при каждой температуре, анализ продуктов реакции проводили через одинаковые промежутки времени для всех катализаторов.

Образующиеся продукты реакции направлялись в блок разделения, состоящий из прямооточного холодильника и сепаратора высокого давления. В наших экспериментах жидкие продукты либо не образовывались, либо присутствовали в следовых количествах в газовой фазе. Образующиеся газообразные продукты направлялись в вытяжную систему, а также параллельно поступали в систему аналитического контроля. Продукты реакции анализировались методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Для определения состава газовой фазы использовались колонки: капиллярная GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм, мезопористый силикагель) и набивная Carbosieve S-II (4 м x 2 мм, угольное молекулярное сито).

Для определения равномерности распределения металла на поверхности носителя и элементного состава в выбранных точках катализатора использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Микроснимки катализаторов сделаны на электронном микроскопе JSM-6610LV. Электронно-микроскопические снимки исследованных катализаторов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, разрешением от 1 до 500 мкм. Химический состав определялся разрешением 1 мкм, где при облучении пучком электронов помимо вторичных, отраженных электронов испускаются характеристические рентгеновские излучения, которые позволяют определить элементный состав образца. Снимали в нескольких спектрах катализатора чтобы показать, как распределился металл на поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены данные по влиянию температуры процесса превращения н-бутана на образцах 1 и 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на конверсию, выход олефиновых углеводородов и селективность образования продуктов реакции. Как видно из приведенных данных, на образце 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметное превращение н-бутана начинается при температуре реакции 500 °С и выше. С повышением температуры конверсия н-бутана увеличивается и при 600 °С достигает 45 %. Заметное образование олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> начинается при 550 °С, а максимальный их выход (26,4%) достигается при 600 °С, при этом селективность образования низших олефинов составляет 58,8 %.

Аналогичные зависимости основных показателей процесса превращения н-бутана в олефиновые углеводороды от температуры наблюдаются для образца 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но он проявляет более низкую каталитическую активность по сравнению с образцом 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, выход и селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на нем при 600 °С составляет соответственно 14,1 и 40,7 % при конверсии н-бутана 35 %.

Таблица 1 – Основные показатели процесса превращения н-бутана на катализаторах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих родий

Катализатор	Т, °С	X, %	Y, %	S, %	Селективность, % мас.						
					водород	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	6	2,3	37,2	4,3	38,4	0,6	4,7	31,9	20,0	–
	450	7	3,2	46,4	5,8	35,1	0,7	4,8	40,9	12,8	–
	500	10	4,4	42,9	4,9	29,2	0,5	4,0	38,4	8,2	14,8
	550	21	10,3	48,6	4,0	31,3	0,6	7,3	40,7	5,3	10,9
	600	45	26,4	58,8	3,4	29,2	6,3	17,1	35,4	4,8	3,8
3 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	6	1,3	21,4	5,7	57,7	0,3	1,8	19,3	15,2	–
	450	9	1,5	16,9	2,7	70,9	0,1	0,7	16,1	9,4	–
	500	14	1,9	13,8	2,8	61,1	0,1	0,4	13,3	5,7	16,5
	550	19	3,2	16,7	3,7	64,1	0,1	0,6	16,0	4,7	10,9
	600	35	14,1	40,7	3,3	46,2	0,5	10,9	29,3	4,7	5,2

*Примечание.* Т – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; S – селективность образования олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Данные по составу продуктов превращения н-бутана на катализаторах 1 и 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблице 2. Следует отметить, что наряду с дегидрированием н-бутана идут параллельные реакции крекинга н-бутана с образованием метана, этана и пропана и изомеризации н-бутана в изобутан, а также последовательные реакции олигомеризации, дегидроциклизации и ароматизации промежуточных продуктов.

Из олефинов в составе образующихся продуктов реакции содержатся этилен, пропилен, бутен-1, а бутен-2 находится в виде цис- и трансизомеров. В газовой фазе присутствуют следовые количества пентана и изопентана, а при температуре 500 °С и выше наблюдается образование в незначительных количествах ароматических углеводородов (бензол, толуол). С ростом температуры процесса в продуктах превращения н-бутана на этих катализаторах увеличивается содержание метана, этана и олефинов, а выход алканов C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> уменьшается, в основном, за счет превращения н-бутана. Выход ароматических углеводородов с повышением температуры процесса изменяется незначительно.

При сопоставлении результатов, полученных на этих катализаторах в процессе превращения н-бутана, можно отметить следующий факт: на образце 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется больше продуктов крекинга, а на катализаторе 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – олефиновых углеводородов. В составе образующихся на образце 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 600 °С олефинов преобладают бутены (15,9 %), выход пропилена составляет 7,7 %, а этилена 4,4 %.

Таблица 2 – Состав продуктов превращения н-бутана на катализаторах  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащих родий

Катализатор	Т, °С	Х, %	Выход продуктов конверсии, % мас.							
			водород	метан	этан	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	400	6	0,3	1,8	0,6	0,04	0,3	2,0	95,1	–
	450	7	0,4	2,2	0,2	0,05	0,3	2,9	93,9	–
	500	10	0,5	2,8	0,2	0,05	0,4	4,0	90,5	1,5
	550	21	0,9	5,6	1,1	0,12	1,6	8,7	79,8	2,3
	600	45	1,5	8,7	4,4	2,85	7,7	15,9	57,3	1,7
3 % Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	400	6	0,3	3,3	0,2	–	0,1	1,2	94,9	–
	450	9	0,2	6,2	0,1	–	0,1	1,4	91,9	–
	500	14	0,4	8,3	0,1	–	0,1	1,8	87,0	2,3
	550	19	0,7	12,1	0,3	–	0,1	3,1	81,5	2,1
	600	35	1,2	13,6	2,4	0,2	3,8	10,1	67,0	1,8

*Примечание.* Т – температура реакции; Х – конверсия.

Результаты по превращению н-бутана на образцах  $\text{SiO}_2$ , содержащих 1 и 3 % родия, представлены в таблицах 3 и 4. Общей закономерностью, как и для катализаторов Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является то, что с ростом температуры увеличивается конверсия н-бутана, которая при 600 °С на образце 3 % Rh/ $\text{SiO}_2$  достигает 33 %, а на катализаторе 1 % Rh/ $\text{SiO}_2$  – 28 %. В то же

Таблица 3 – Основные показатели процесса превращения н-бутана на катализаторах  $\text{SiO}_2$ , содержащих родий

Катализатор	Т, °С	Х, %	Y, %	S, %	Селективность, % мас.						
					водород	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\text{SiO}_2$	400	4	3,2	80,8	0,7	0,7	0,3	0,6	79,9	17,8	–
	450	4	3,4	80,3	0,9	0,9	0,4	1,1	78,8	17,8	–
	500	5	3,8	77,2	1,4	4,0	1,7	5,6	69,9	14,8	2,7
	550	9	7,0	74,5	1,2	14,9	7,9	22,2	44,4	7,7	1,7
	600	28	19,1	68,7	0,9	25,6	16,0	34,5	18,2	3,6	1,2
3 % Rh/ $\text{SiO}_2$	400	3	1,8	61,1	2,8	10,1	1,7	4,5	54,9	26,1	–
	450	4	2,6	73,5	2,6	2,4	0,9	2,8	69,8	21,6	–
	500	5	3,1	67,0	3,3	7,6	0,8	6,5	59,7	16,1	6,0
	550	12	7,9	68,8	2,9	18,3	3,2	19,5	46,1	6,9	3,2
	600	33	21,6	66,2	1,4	26,4	13,5	31,4	21,3	4,4	1,7

*Примечание.* Т – температура реакции; Х – конверсия; Y – выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; S – селективность образования олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

время, по выходу олефиновых углеводородов при 600 °С эти катализаторы отличаются незначительно. Селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в исследуемом интервале температур изменяется от 61,1 до 80,8 %.

Основными продуктами превращения н-бутана на катализаторах 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> и 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> являются олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и алканы C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, в незначительном количестве присутствуют водород, алканы C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и арены (таблица 4). Следует отметить, что по количеству образующихся продуктов превращения н-бутана родиевые катализаторы, приготовленные на носителе SiO<sub>2</sub>, отличаются незначительно.

Таблица 4 – Состав продуктов превращения н-бутана на катализаторах SiO<sub>2</sub>, содержащих родий

Катализатор	Т, °С	Х, %	Выход продуктов конверсии, % мас.							
			водород	метан	этан	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/SiO <sub>2</sub>	400	4	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	3,2	96,7	–
	450	4	0,04	0,02	0,01	0,02	0,05	3,3	96,5	–
	500	5	0,07	0,12	0,07	0,08	0,27	3,4	95,8	0,1
	550	9	0,12	0,86	0,53	0,73	2,07	4,1	91,4	0,2
	600	28	0,24	4,48	2,64	4,46	9,61	5,1	73,1	0,3
3 % Rh/SiO <sub>2</sub>	400	3	0,1	0,3	0,03	0,05	0,1	1,6	97,8	–
	450	4	0,1	0,1	0,02	0,03	0,1	2,4	97,3	–
	500	5	0,2	0,3	0,1	0,04	0,3	2,8	96,1	0,3
	550	12	0,3	1,4	0,7	0,4	2,2	5,3	89,3	0,4
	600	33	0,5	5,3	3,3	4,4	10,2	6,9	68,8	0,5

*Примечание.* Т – температура реакции; Х – конверсия.

Сравнительные характеристики каталитической активности исследуемых катализаторов в процессе превращения н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> приведены на рисунке 1. Анализ полученных данных позволяет заключить, что концентрация вводимого родия и природа носителя оказывают значительное влияние на активность и селективность катализаторов. Видно, что наибольшей активностью обладает катализатор 1 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выход и селективность образования олефиновых углеводородов на нем при 600 °С составляют соответственно 26,4 и 58,8 % при конверсии н-бутана 45 %. Увеличение концентрации вводимого родия, наносимого на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 3 % приводит к снижению каталитической активности и селективности. Конверсия н-бутана и селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на образце 3 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этих же условиях процесса составляют 35 и 40,7 % соответственно. При использовании родийсодержащего силикагеля в процессе превращения н-бутана

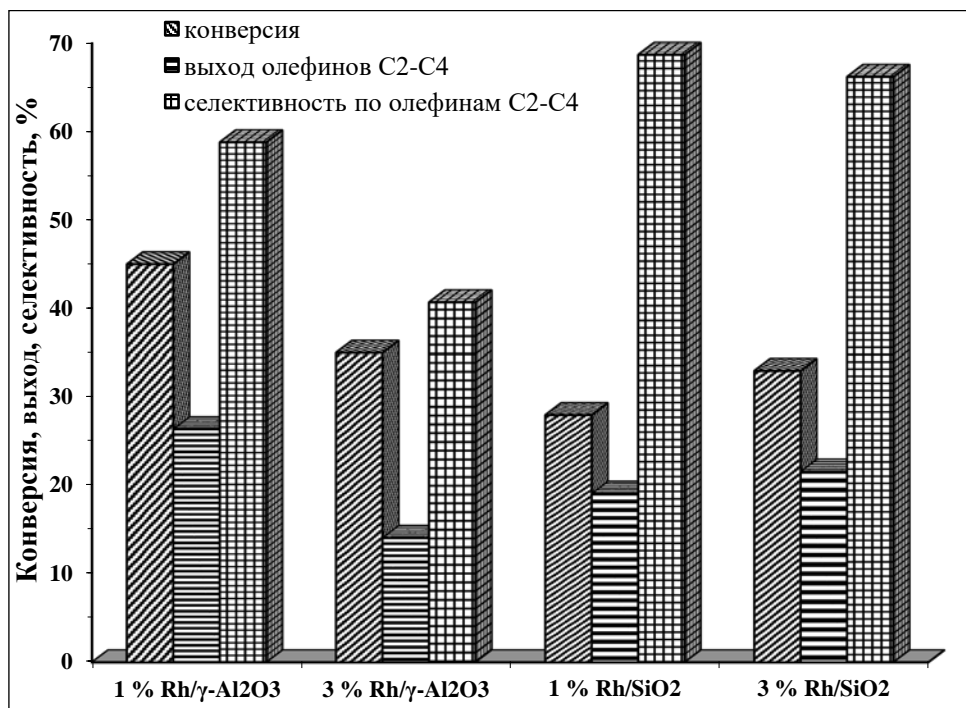


Рисунок 1 – Сравнительная активность родийсодержащих катализаторов ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

наблюдается иная зависимость: повышение концентрации родия в катализаторе приводит к увеличению конверсии и выхода олефиновых углеводородов и небольшому снижению селективности их образования.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет установить распределение частиц наносимого металла на поверхности катализаторов с различной степенью разрешения. На рисунке 2 представлен микроснимок

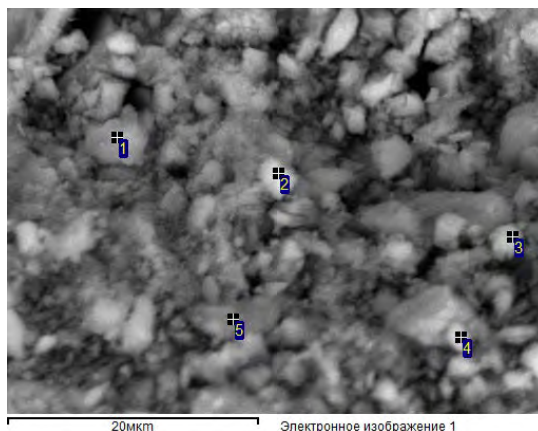


Рисунок 2 – Снимок СЭМ катализатора 3 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Таблица 5 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Участок	Содержание (мас. %)				
	O	Al	Cl	Rh	Итого
1	50,08	45,04	2,00	2,88	100,00
2	51,10	44,38	1,90	2,63	100,00
3	50,02	45,12	1,89	2,97	100,00
4	51,27	44,60	1,76	2,37	100,00
5	45,59	47,97	2,58	3,87	100,00
Среднее	49,61	45,42	2,02	2,94	100,00

катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в таблице 5 приведен элементный состав для выделенных на микроснимке точек. Видно, что родий в этом катализаторе распределен равномерно со средним его содержанием – 2,94 %.

В таблице 6 представлены данные по элементному составу для трех выбранных участков катализатора 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, из которых следует, что для него также наблюдается равномерное распределение родия на поверхности частиц носителя. Среднее значение составляет 0,95 %.

На микроснимке образца 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> показаны точки для определения элементного состава (рисунок 3), а результаты анализа этих участков

Таблица 6 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Участок	Содержание (мас. %)						
	O	Na	Al	Si	Cl	Rh	Итого
1	45,63	0,23	51,27	0,40	1,52	0,95	100,00
2	45,80	0,29	50,98	0,42	1,47	1,04	100,00
3	45,61	0,25	51,26	0,54	1,50	0,86	100,00
Среднее	45,68	0,25	51,17	0,45	1,50	0,95	100,00

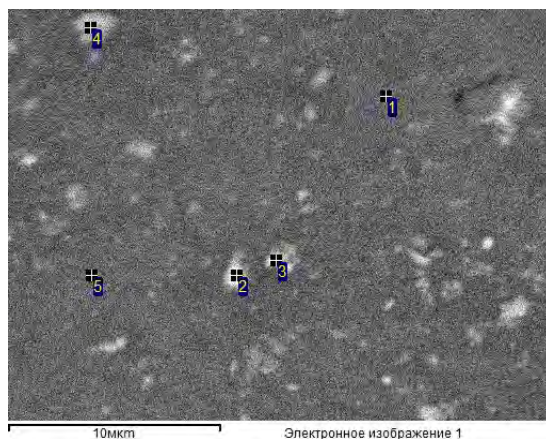


Рисунок 3 – Снимок СЭМ катализатора 3 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Таблица 6 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 3 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Участок	Содержание (мас. %)						
	O	Al	Si	Cl	Ca	Rh	Итого
1	42,25	0,05	53,92	0,18	0,36	3,25	100,00
2	45,98	0,09	50,51	0,14	0,29	2,99	100,00
3	43,12	0,08	52,85	0,15	0,29	3,50	100,00
4	41,49	0,13	54,39	0,14	0,28	3,57	100,00
5	43,27	0,04	52,99	0,10	0,32	3,28	100,00
Среднее	43,22	0,08	52,93	0,14	0,31	3,32	100,00

приведены в таблице 6. Из полученных данных следует, что родий на силикагеле распределяется равномерно со средним значением – 3,32 %.

Элементный состав выбранных участков катализатора 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> представлен в таблице 7, из данных которой следует, что родий равномерно распределен на поверхности катализатора. Среднее его содержание составляет 1,14 %.

Таблица 7 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 1 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Участок	Содержание (мас. %)								Итого
	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Rh	
1	55,97	0,03	0,10	0,33	42,28	0,18	0,18	0,92	100,00
2	52,81	0,07	0,08	0,18	45,50	0,14	0,21	1,02	100,00
3	53,53	0,05	0,10	0,25	44,19	0,17	0,24	1,49	100,00
Среднее	54,10	0,05	0,09	0,26	43,99	0,16	0,21	1,14	100,00

В таблице 8 сопоставлены результаты по превращению н-бутана на исследуемых катализаторах с данными их элементного состава и площадью удельной поверхностью. Видно, что фактическое содержание родия при нанесении на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несколько ниже расчетной концентрации вводимого металла, в то время как на образцах 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> и 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> фактическое содержание родия выше расчетного. Катализаторы, приготовленные на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличаются по величине удельной поверхности – для

Таблица 8 – Превращения н-бутана на родийсодержащих катализаторах (T = 600 °C)

Катализатор	Фактическое содержание Rh, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Конверсия н-бутана, %	Выход олефинов, %
1 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	229	45	26,4
3 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,94	216	35	14,1
1 % Rh/SiO <sub>2</sub>	1,14	373	28	19,1
3 % Rh/SiO <sub>2</sub>	3,32	375	33	21,6

образца 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она выше, чем у катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти образцы характеризуются и разной каталитической активностью в процессе превращения н-бутана. Катализатор 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляет более высокую активность в конверсии н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Выход олефинов на нем при 600 °C составляет 26,4 %, что в 1,9 раза больше, чем их образуется на образце 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,1 %).

При нанесении родия на силикагель наблюдается несколько иная картина. Катализаторы характеризуются практически одинаковой площадью удельной поверхности, и по активности в процессе превращения н-бутана в олефины отличаются незначительно.

Таким образом, проведены исследования по превращению н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах, модифицированных родием. Показано, что количество введенного родия и природа носителя оказывают существенное влияние на активность исследуемых катализаторов. Установлено, что наряду с реакцией дегидрирования протекают параллельные и последовательные реакции крекинга, олигомеризации, дегидроциклизации, ароматизации и конденсации углеводородов. Исходя из полученных данных, можно заключить, что наиболее активным катализатором в процессе конверсии н-бутана в олефиновые углеводороды является образец 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а наибольшая селективность их образования наблюдается на катализаторе 1 % Rh/SiO<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ismaël Amghizar, Laurien A. Vandewalle, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin *New Trends in Olefin Production// Engineering*. – 2017. – № 3. – P. 171-178.
- [2] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата, 1962. – 478 с.
- [3] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
- [4] Конуспаев С.Р., Досмагамбетова И.Б., Шенсизбаева А.Б., Нурбаева Р.К. Алюмохромовые и алюмоплатиновые катализаторы дегидрирования низших парафинов // *Хим. ж. Казахстана*. – 2014. – № 4. – С. 61-71.
- [5] Пат. 5177293 США / Mitariten Michael J, Scott Norman H. Separation process for the product stream resulting from the dehydrogenation of hydrocarbon// опубл. 05.01.93. – Бюл. № 866722.
- [6] Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ерилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы // *Вестник МИТ ХТ*. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 68-71.
- [7] Ferretti O.A., Siri G.J., Humblot F., Candy J.P., Didilon B., Basset J.M. Improvements in selectivity and stability of Rh catalysts modified by SnBu<sub>4</sub> dehydrogenation of isobutene to isobutene // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 1998. – P. 115-120.

#### REFERENCES

- [1] Ismael Amghizar, Laurien A. Vandewalle, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin *New Trends in Olefin Production // Engineering*. 2017. № 3. P. 171-178.
- [2] Sokolsky D.V. *Gidrirovaniye v rastvorakh*. Alma-Ata, 1962. 478 p.
- [3] Boreskov G.K. *Geterogennyi Cataliz*. M.: Nauka, 1988. 303 p.

[4] Konuspaev S.R., Dosmagambetova I.B., Shensizbaeva A.B., Nurbaeva R.K. Alyumokhromovye i alyumoplatinovye katalizatory degidrirovaniya nizshikh parafinov // Him. zhurn. Kazakhstana. 2014. № 4. P. 61-71.

[5] Patent USA № 5177293. Mitariten Michael J, Scott Norman H. Separation process for the product stream resulting from the dehydrogenation of hydrocarbon. Opubl. 05.01.93. Bul. № 866722.

[6] Efimov M.N., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tere-shchenko G.F., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N. Poluchenie i struktura kataliticheskikh nanokompozitnykh uglerodnykh materialov, sodержashikh metaly platinovoi gruppy // Vestnik MIT HT. 2008. Vol. 3, № 1. P. 68-71.

[7] Ferretti O.A., Siri G.J., Humblot F., Candy J.P., Didilon B., Basset J.M. Improvements in selectivity and stability of Rh catalysts modified by SnBu<sub>4</sub> dehydrogenation of isobutene to isobutene // Reaction kinetics and catalysis letters. 1998. P. 115-120.

### Резюме

*С. Р. Қонысбаев, А. В. Восмериқов,  
Д. Б. Қаримова, Л. Н. Восериқова, А. А. Восмериқов,  
А. Т. Айтжан, Е. Д. Әшімова*

#### Н-БУТАННЫҢ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАДА СТАЦИОНАРЛЫҚ РЕЖИМДЕ Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА АЙНАЛУЫ

Н-Бутанның атмосфералық қысым кезінде, 400-600 °С температуралар интервалында, Н-бутан беру жылдамдығы 250 сағат<sup>-1</sup> стационарлық режимде отырғызылған родий катализаторда айналу нәтижелері көрсетілген. Тасымалдағыш ретінде γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және SiO<sub>2</sub> (силикагель) қолданылды, катализаторлар тасымалдағыштың ылғал сіңіру бойынша дайындалды, родий мөлшері 1 және 3% құрады. Катализаторлар тәжірибе басталар алдында тікелей реактордың өзінде сутегі тогында тотықсыздандырылып қалпына келтірілді. Н-бутанды дегидрирлеумен қатар крекинг процесі жүргені көрсетілді, бұл олефиндер (этилен, пропилен, бутен-1, цис- және транс-бутендер-2), сондай-ақ алкандар (метан, этан, пропан, изобутан) қоспаларының пайда болуына әкеледі. Контактілі газдарда дегидрлеу және деструкция өнімдерінің баламалы санына байланысты газ тәрізді сутегі пайда болады. Келесі мөлшерде пентан және хош иісті қосылыстар сияқты конденсация өнімдері анықталады. Катализаторлар электронды микроскопия әдістерімен, бетінде жеке нүктелердің химиялық құрамын анықтаумен және азот (БЭТ) адсорбциясы бойынша меншікті бетін анықтаумен қорытындыланады.

**Түйін сөздер:** катализатор, родий, алюминий оксиді, кремний оксиді, дегидрлеу, алкандар, н-бутан, олефиндер.

### Summary

*S. R. Konuspaev, A. V. Vosmerikov,  
D. B. Karimova, L. N. Vosmerikova, A. A. Vosmerikov,  
A. T. Aytzhan, E. D. Ashimova*

#### HIGH TEMPERATURE TRANSFORMATIONS OF N-BUTANE ON THE Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS IN STATIONARY MODE

The results of the conversion of n-butane on supported rhodium catalysts in a stationary mode in the temperature range of 400–600 °C, at atmospheric pressure and a volumetric feed rate of n-butane of 250 h<sup>-1</sup> are presented.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> (silica gel) were used as carriers, the catalysts were prepared according to the moisture capacity of the carriers, the rhodium content was 1 and 3%. Before the start of the experiment, the catalysts were reduced with hydrogen directly in the reactor itself. It was shown that, along with the dehydrogenation of n-butane, a cracking process proceeds in parallel, leading to the formation of both olefins (ethylene, propylene, butene-1, cis- and trans-butenes-2), and alkanes (methane, ethane, propane, isobutane). Contact gases contain hydrogen equivalent to the amount of dehydrogenation and degradation products. In trace amounts, non-condensed liquid products such as pentane and aromatics are present in the gas phase. The resulting catalysts were studied by electron microscopy to determine the elemental composition of individual sections on their surface and low-temperature nitrogen adsorption with the determination of the specific surface area (BET).

**Key words:** catalyst, rhodium, alumina, silica, dehydrogenation, alkanes, n-butane, olefins.