

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 7 – 12

**INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SUPPORTED CHROMIUM-MOLYBDENUM CATALYSTS OF CONVERSION OF LOWEST ALKANES****A. Zh. Kubasheva, B. Tuktyun, L. V. Komashko**

D. V. Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: alma130467@mail.ru; b.tuktin@ioce.kz

**Keywords:** catalyst, conversion, dehydrogenation, alkanes, olefins.

**Abstract.** The catalytic and physicochemical properties of bimetallic Cr-Mo/support catalysts for conversion of liquefied petroleum gas to olefins are investigated. Influence of chromium concentration in the catalyst on the yield of olefins is studied. It is shown that the maximum yield of  $\Sigma C_2-C_4$ -olefins (48,9 % at the 630°C) is received on the catalyst with the high content of chromium 10%Cr-Mo(7:3)/SiO<sub>2</sub>. This catalyst exhibits the smaller cracking activity. Influence of the nature of support on the catalytic properties of synthesized catalysts is investigated. On the optimum composition of the catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the considerably higher conversion is reached and cracking direction of process prevailed.

УДК 541.128: 546.776

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ ХРОМ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ****А. Ж. Кубашева, Б. Туктин, Л. В. Комашко**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** катализатор, конверсия, дегидрирование, алканы, олефины.

**Аннотация.** Исследованы каталитические и физико-химические свойства биметаллических Cr-Mo/носитель катализаторов для процесса переработки сжиженного нефтяного газа в олефины. Изучено влияние концентрации хрома в катализаторе на выход олефинов. Обнаружено, что максимальный выход  $\Sigma C_2-C_4$ -олефинов (48,9% при 630°C) получен на катализаторе с высоким содержанием хрома 10%Cr-Mo(7:3)/SiO<sub>2</sub>. Этот катализатор проявляет меньшую крекирующую активность. Исследовано влияние природы носителя на каталитические свойства синтезированных катализаторов. На оптимальном составе катализатора, нанесенном на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, достигается значительно более высокая конверсия и превалирует крекирующее направление процесса.

В настоящее время основная часть углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива и в больших количествах сжигается на факелах. Так, согласно оценкам многочисленных отечественных и зарубежных аналитиков, на факелах ежегодно сжигается около 4% добываемого природного газа (100 млрд м<sup>3</sup>). Помимо этого велики масштабы потерь попутного нефтяного газов, содержащего до 40% парафинов C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>, и олефинсодержащих газов нефтепереработки.

Актуальной проблемой является разработка технологий комплексной переработки низкомолекулярных парафинов. Особый интерес представляет каталитический процесс получения олефинов из газообразных алканов. Этилен и пропилен относятся к основным базовым крупнотоннажным полупродуктам нефтехимии и служат для производства целого ряда важных товарных продуктов. Одно из перспективных направлений увеличения производства олефинов – это широкое внедрение технологии дегидрирования  $C_3$ - $C_4$  алканов. Промышленными технологиями дегидрирования являются процессы: «Oleflex» (фирма UOP) с катализатором Pt-Sn/ $Al_2O_3$ , «STAR» на шпинелях Pt-Sn/ $ZnAl_2O_4$  и  $CaAl_2O_4$ , «Catofin» со стационарным слоем  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  и «FBD-3» (Ярсинтез) с псевдооживленным слоем  $CrO_x/Al_2O_3$  катализатора [1-3].

Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента кислородные соединения хрома, имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза. Молибденсодержащие катализаторы активно используются в окислительных процессах производства олефинов и реакции метатезиса [4, 5]. В связи с этим в данной работе рассматриваются возможности сочетания в катализаторе хрома и молибдена для процесса превращения  $C_3$ - $C_4$ -алканов с целью получения низших олефинов.

### Экспериментальная часть

Катализаторы приготовлены методом пропитки носителя ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) водными растворами солей  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  и  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Активность синтезированных катализаторов определяли на проточной установке при варьировании технологических параметров: объемная скорость подачи сырья изменялась от 100 до 400  $ч^{-1}$ , температура опыта – от 500 до 650 $^{\circ}C$ . Сырьем является сжиженный нефтяной газ (СНГ), разбавленный парами воды. Анализ сырья и продуктов проводили на хроматографах «Chrom-5» и «Газохром 3101».

### Результаты и обсуждение

Текстурные характеристики катализаторов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота по методу БЭТ на установке «AccuSorб». Удельные поверхности нанесенных на силикагель катализаторов близки по значению (таблица 1). Большой объем пор обнаружен в катализаторе с высоким содержанием молибдена. Удельная поверхность и пористость нанесенного на  $Al_2O_3$  катализатора значительно ниже.

Таблица 1 – Удельная поверхность и пористость катализаторов

№	Катализатор	$S_{уд}$ , $м^2/г$	$V_{пор}$ , $см^3/г$
1	10%Cr-Mo (3:7)/ $SiO_2$	178,6	0,452
2	10%Cr-Mo(5:5)/ $SiO_2$	161,5	0,376
3	10%Cr-Mo(7:3)/ $SiO_2$	164,3	0,439
4	10%Cr-Mo(7:3)/ $Al_2O_3$	144,7	0,268

ЭПР-спектрометрическое исследование показало, что все спектры имеют большую ширину ( $\Delta H \approx 362$  гаусс) и g-фактор  $\approx 1,94$ . На фоне широкого сигнала наблюдается более узкий ( $\Delta H \approx 50$  гаусс) сигнал меньшей интенсивности с g-фактором, равным также 1,94. Наибольшую интенсивность и, следовательно, концентрацию парамагнитных центров имеет катализатор 10%Cr-Mo (7:3)/ $SiO_2$  (165 усл.ед), низкую – 10%Cr-Mo (3:7)/ $SiO_2$  (115 усл.ед).

Электронно-микроскопические характеристики катализаторов получены на микроскопе «ЭМ-125К» методом одноступенчатых реплик с экстракцией и применением микродифракции. В 10%Cr-Mo(5:5)/ $SiO_2$  обнаружены обширные скопления мелких частиц размером 7нм, относящиеся к  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2SiO_4$ . Крупные частицы размером 50-70 и 100 нм могут быть отнесены к соединениям молибдена и Мо с хромом.

В 10%Cr-Mo(7:3)/ $SiO_2$  обнаружены небольшие агрегаты из мелких плотных частиц размером 3-4 нм, располагающиеся на поверхности носителя. Микродифракционная картина соответствует

смеси фаз  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  и  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ . Присутствуют агрегаты из крупных плотных частиц с признаками огранки  $\sim 100$  нм, относящиеся к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_{0,17}\text{Mo}_{0,83}\text{O}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ .

В 10%Cr-Mo(3:7)/ $\text{SiO}_2$  присутствуют скопления крупных плотных частиц размером 100-200 нм. Микродифракционная картина соответствует смеси фаз  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})$  и  $\text{Cr}_3\text{Si}$ .

В 10%Cr-Mo(7:3), нанесенном на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдаются мелкие плотные частицы размером от 10-40 нм, соответствующие  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$ , частицы размером 50-80 нм, относящиеся к  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ , и крупные частицы размером более 400 нм, которые можно отнести к смеси фаз  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrOOH}$ .

Таким образом, 10%Cr-Mo(5:5)/ $\text{SiO}_2$  и 10%Cr-Mo(7:3)/ $\text{SiO}_2$  катализаторы более дисперсные. Имеет место взаимодействие металлов с носителем с образованием структур  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

При переработке СНГ на Cr-Mo(5:5)/ $\text{SiO}_2$  с ростом температуры реакции от 500 до 650°C конверсия  $\text{C}_4$  возрастает от 48,0 до 97,1% (таблица 2). Сумма олефинов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  изменяется экстремально, максимальный выход (46,0%) имеет место при 600°C. С ростом температуры выход этилена повышается. Выход пропилена увеличивается от 10,0 до 18,3% при повышении температуры от 500 до 600°C, далее его содержание снижается до 15,3% (650°C). Максимальный выход изобутилена равен 16,5%. При повышении температуры усиливается крекирующее направление, выход метана и этана увеличивается от 5,8 до 27,2 и от 1,2 до 8,0% соответственно.

Таблица 2 – Переработка СНГ на 10% Cr – Mo (5:5)/ $\text{SiO}_2$  при  $W_{\text{снг}} = 250 \text{ ч}^{-1}$

$T_{\text{оп}}$ , °C	500	550	600	630	650
Конверсия $\text{C}_4$ ,	48,0	60,5	74,7	81,4	97,1
Водород	5,0	10,0	17,0	21,0	18,0
Метан	5,8	6,0	6,9	6,7	27,2
Этан	1,2	1,2	2,3	2,1	8,0
Этилен	2,5	3,0	11,1	14,3	17,8
Пропан	13,0	15,9	5,0	3,2	1,1
Пропилен	10,0	13,9	18,3	16,6	15,3
Изобутан	34,6	29,8	18,3	22,0	2,6
Н-бутан	11,4	5,7	4,5	4,7	–
Изобутилен	16,5	14,0	16,0	14,4	9,3
Бутилен	сл	0,5	0,6	сл	0,7
$\sum \text{C}_2$ - $\text{C}_4$ олефины	29,0	31,4	46,0	45,3	43,1
$S_{\text{C}_2\text{-C}_4}$ , %	60,4	51,9	61,6	55,7	44,4

На 10%Cr-Mo(3:7)/ $\text{SiO}_2$  в интервале 500-650°C конверсия  $\text{C}_4$  возрастает с 21,7 до 96,0%, выход этилена – с 1,6 до 26,0%. Максимальные выходы пропилена и изобутилена равны 16,7 и 15,0% соответственно. С ростом температуры суммарный выход  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  олефинов увеличивается с 20,1 до 48%.

На 10%Cr-Mo(7:3)/ $\text{SiO}_2$  при повышении температуры от 500 до 650°C конверсия  $\text{C}_4$  возрастает с 17,6 до 89,6%. Максимальный выход  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  олефинов (48,9%) отмечен при 630°C. Следует отметить, что на этом катализаторе крекинг алканов идет в меньшей степени, максимальное содержание метана (18,9%) и этана (7,3%) достигается при 650°C, что ниже значений, полученных на других катализаторах в равных условиях.

Оптимальный состав активной фазы был нанесен на оксид алюминия. Из таблицы 3 видно, что с ростом температуры от 500 до 650°C конверсия  $\text{C}_4$  возрастает от 62,9 до 100%. Суммарный выход олефинов практически не изменяется в интервале 500-630°C. При 650°C их выход снижается до 9,9% и повышается крекинг до  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$  алканов.

Таблица 3 – Переработка СНГ на 10%Cr – Mo(7:3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 250 ч<sup>-1</sup>

T <sub>опт</sub> , °C	500	550	600	630	650
Конверсия C <sub>4</sub>	62,9	80,2	96,4	98,9	100
Водород	–	2,0	3,5	4,0	5,0
Метан	7,0	18,8	34,3	29,0	55,0
Этан	9,6	15,7	28,6	40,3	30,1
Этилен	0,4	1,6	9,5	15,1	9,9
Пропан	26,9	18,8	7,1	2,0	0
Пропилен	6,8	11,4	7,3	5,6	0
Изобутан	28,8	15,3	3,0	1,0	0
Н-бутан	4,9	2,7	0,3	0	0
Изобутилен	14,1	12,3	6,4	3,0	0
Бутилен	1,5	1,4	сл	0	0
∑C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> олеф	22,8	26,7	23,2	23,7	9,9
S <sub>олеф</sub> , %	36,2	33,3	24,0	24,0	9,9

При увеличении объемной скорости от 100 до 400 ч<sup>-1</sup> конверсия C<sub>4</sub> уменьшается и, наоборот, суммарный выход олефинов возрастает при всех температурах (рисунок 1). При высокой скорости подачи СНГ (400 ч<sup>-1</sup>) максимальный суммарный выход олефинов равен 45,3% при 600°C (с доминирующим выходом до 18,2% пропилена и 16,4% изобутилена) и 47,1% при 650°C (с высоким выходом до 38,7% этилена).

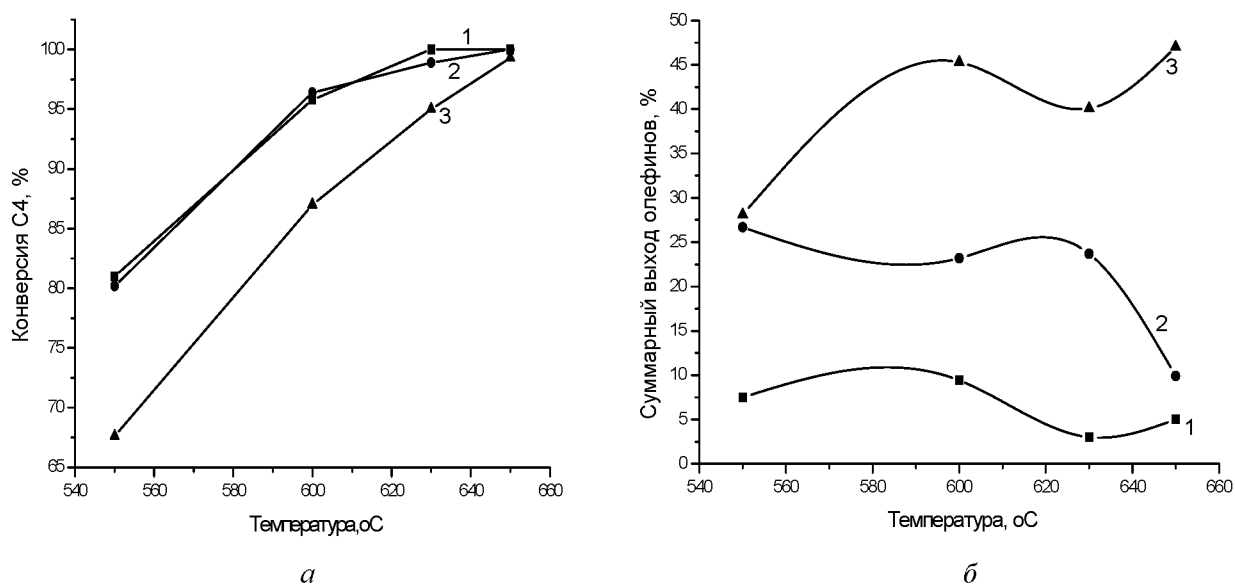


Рисунок 1 – Влияние объемной скорости подачи СНГ на конверсию C<sub>4</sub> (а) и на суммарный выход олефинов (б) на 7%Cr–3%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 – 100 ч<sup>-1</sup>, 2 – 250 ч<sup>-1</sup>, 3 – 400 ч<sup>-1</sup>

При сравнении результатов видно, что самая высокая конверсия СНГ имеет место на 10%Cr–Mo(7:3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 2а, кривая 4). При 500-550°C разница в конверсии достигает 45-40%, при 650°C – 10%. Максимальная сумма C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> олефинов получена на катализаторах с более высоким содержанием хрома – 70 и 50% (кривая 3 и 2 на рисунке 2б). Стадия дегидрирования протекает на металлических центрах хрома. Металлы увеличивают льюисовскую кислотность и функционально подавляют реакции крекинга.

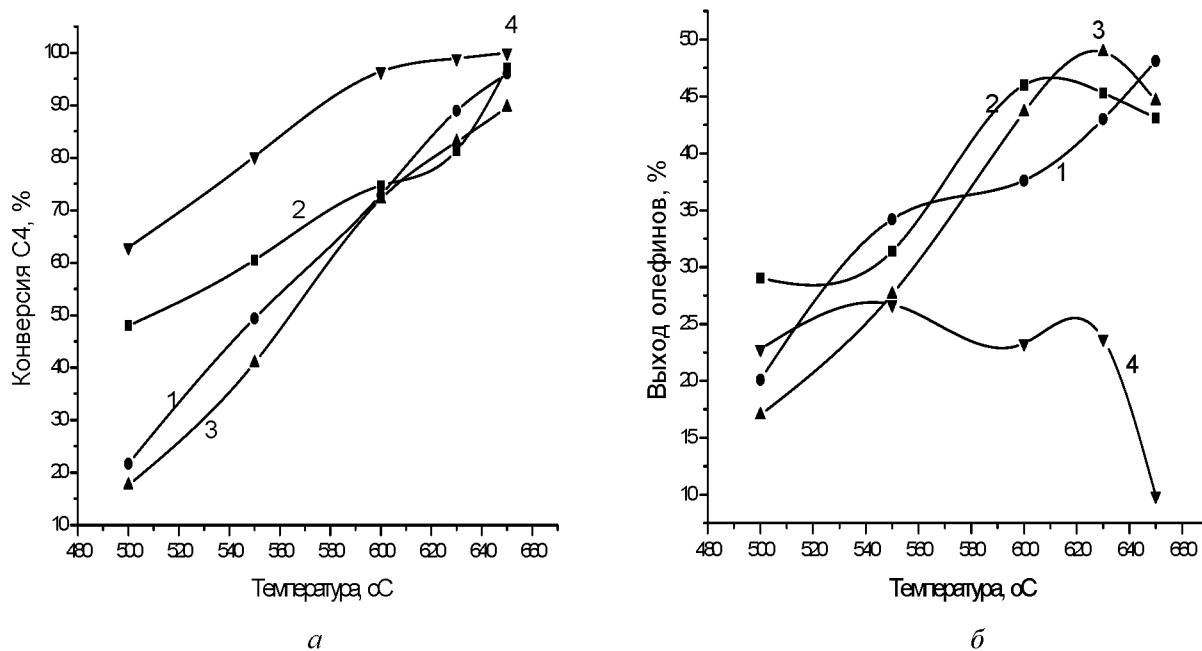


Рисунок 2 – Влияние температуры на конверсию C<sub>4</sub> (а) и на суммарный выход олефинов (б) при W = 250 ч<sup>-1</sup>:  
1 – Cr-Mo(3:7)/SiO<sub>2</sub>, 2 – Cr-Mo(5:5)/SiO<sub>2</sub>, 3 – Cr-Mo(7:3)/SiO<sub>2</sub>, 4 – Cr-Mo(7:3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Низкий суммарный выход олефинов обнаружен на катализаторе, нанесенном на окись алюминия. Значительная разница в конверсии и выходе олефинов определяется влиянием носителя. Катализатор, нанесенный на оксид алюминия, проявляет высокую активность, но преобладает крекирующее направление процесса [6]. Известно, что реакции крекинга и коксообразования более чувствительны к структуре носителя, чем основная реакция [3, 4]. Примеси или неактивные центры на поверхности носителя могут разбавлять активные центры и тем самым увеличить селективность процесса по олефинам, как, например, добавки щелочных металлов. Разрыв связи C—C происходит на сильных кислотных центрах носителя, особенно на окиси алюминия, что наблюдается в случае 10%Cr-Mo (7:3), нанесенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, показано, что селективность по олефинам зависит от состава активной фазы и природы носителя катализатора. Максимальный выход  $\sum C_2-C_4$ -олефинов (48,9% при 630°C) получен на катализаторе с высоким содержанием хрома 10%Cr-Mo(7:3)/SiO<sub>2</sub>. Этот катализатор проявляет меньшую крекирующую активность. На оптимальном составе катализатора, нанесенном на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, достигается значительно более высокая конверсия, но превалирует крекирующее направление процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макарян И.А., Диденко Л.П., Савченко В.И. Мембранно-каталитические системы и реакторы для дегидрирования легких углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 15-19.
- [2] Макарян И.А., Савченко В.И. Каталитическое дегидрирование как путь переработки легкого углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 7. – С. 20-25.
- [3] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on catalytic properties in propane dehydrogenation // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 141. – P. 120-127.
- [4] Алхасов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. – М.: Химия, 1980. – 238 с.
- [5] Исагулянич Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Российский химический журнал. – 2000. – № 2. – С. 69-80.
- [6] Кубашева А.Ж. Каталитическое превращение смеси низших углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> на окисдных и цеолитсодержащих катализаторах: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. – Алматы: ИОКЭ, 2006. – 123 с.

#### REFERENCES

- [1] Makarjan I.A., Didenko L.P., Savchenko V.I. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2009**, 9, 15-19 (in Russ).
- [2] Makarjan I.A., Savchenko V.I. *Neftepererabotka i neftehimija*. **2009**, 7, 20-25 (in Russ).

[3] Duan Y., Y. Zhou Y., Zhang Y. *Catalysis Letters*, **2011**, 141, 120-127.

[4] Alhasov T.G., Lisovskij A.E. Okislitel'noe degidrirovaniye uglevodorodov. M. Himija. **1980**, 238s (in Russ).

[5] Isaguljanc G.V., Belomestnyh I.P., Forbek G. *Rossiyskij himicheskij zhurnal*. **2000**, 2, 69-80 (in Russ).

[6] Kubasheva A.Zh. Kataliticheskoe prevrashhenie smesi nizshih uglevodorodov C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> na oksidnyh i ceolitsoderzhashhih katalizatorah. Dissertacija kand. him. nauk, **2006**, 123s (in Russ).

## ТӨМЕН АЛКАНДАРҒА АЙНАЛУ ПРОЦЕСІНДЕ ХРОМ-МОЛИБДЕН ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. Ж. Кубашева, Б. Туктин, Л. В. Комашко

Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** катализатор, конверсия, дегидрлеу, алкандар, олефиндер.

**Аннотация.** Сұйытылған мұнай газдарынан олефин алу процесі үшін Cr-Mo/тасымалдағыш биметалды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Олефин шығымдылығына катализаторлардағы хром концентрациясының әсері зерттелді.  $\Sigma$ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> олефиндердің максималды шығымдылығы (48,9% 630<sup>0</sup>C-та) хромның катализаторда жоғары мөлшері бар 10%Cr-Mo(7:3)/SiO<sub>2</sub> алынды. Бұл катализатор төмен крекингілеу активтілігін көрсетеді. Синтезделген катализаторлардың каталитикалық қасиеттеріне тасымалдағыштардың табиғатының әсері зерттелді. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> қолданылған катализаторлардың оптималды құрамында айтарлықтай жоғары конверсияға жетеді және процестің крекингілеу бағыты басым болады.

Поступила 11.11.2014г.