

УДК 665.658.4-8; 546.76

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Р. О. ОРЫНБАСАР, Б. ТУКТИН, Л. В. КОМАШКО

ПРЕВРАЩЕНИЕ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучено влияние добавок марганца на активность Cr/SiO₂-катализатора в процессе превращения сжиженного нефтяного газа. Показано, что в присутствии марганца возрастает направление глубокого крекинга *n*-алканов, конкурирующее с реакцией дегидрирования.

Переработка легких углеводородов C₂–C₄ в практически важные продукты имеет фундаментальное значение для развития нефтехимии. В настоящее время природный и сжиженный нефтяной газ на 90–95% используется как бытовое топливо. В связи с более низкой стоимостью C₂–C₄ алканов по сравнению с нефтью его вовлечение в процессы промышленной переработки с получением олефинов, ароматических углеводородов и спиртов открывает перспективы создания новых энергосберегающих каталитических технологий.

Из литературы [1–3] известно, что для дегидрирования изобутана используется алюмохромовый катализатор, характеризующийся низкой механической прочностью, особенно при проведении процесса в присутствии водяного пара.

Процесс дегидрирования *n*-алканов является эндотермичной и равновесной реакцией. Для смещения равновесия в направлении образования олефинов можно использовать акцепторы водорода, образующегося при дегидрировании. В работе [4] в качестве акцептора H₂ был применен интерметаллид Zr₂Fe, что позволило увеличить выход изобутена до 45% (T=793 K). В этих условиях процесс протекает при более низкой температуре.

Ранее Г. Д. Закумбаевой с сотр. [5,6] был разработан процесс получения этилена при переработке сжиженного нефтяного газа на молибденсодержащих нанесенных на силикагель катализаторах. Целью данной работы является производство олефинов предпочтительно с высоким содержанием пропилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении.

Катализаторы 5% Cr/SiO₂ и 5% Mn-Cr/SiO₂ (Mn/Cr отношение=1), готовили пропиткой гранул силикагеля водными растворами соли Cr(NO₃)₃·9H₂O и его смесью с MnCl₂·4H₂O, сушили при температуре 150 °С в течение 4 ч и прокаливали на воздухе при температурах 200–400 °С (1 ч) и 500 °С (5 ч).

В реактор загружали 2,0 мл кварца, затем смесь катализатора (5мл) с кварцем (1/1) и сверху в реактор добавляли 2 мл кварца. Катализатор обрабатывали воздухом (3 ч) при температуре 550 °С. После каждого опыта проводили регенерацию катализатора путем пропускания потока воздуха при 550 °С.

Катализаторы изучали в реакциях превращения C₂–C₄ *n*-алканов при варьировании температуры от 400 до 650 °С и объемной скорости 600 ч⁻¹. Исследования проводились при отсутствии и присутствии паров воды. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографе «Chrom-5» со стеклянной колонкой, заполненной γ-оксидом алюминия фирмы «Supelco» (газ-носитель – аргон).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор 5% Cr/SiO₂ изучен электронно-микроскопическим методом (увеличение 120 000). На рис.1 представлен снимок катализатора, из которого следует, что образец представляет собой обширное скопление частиц хрома размером ~ 50 Å. Согласно данным микродифракции металл находится в виде оксидов Cr₂O₃(JCPDS; 38-1479) и CrO₃(JCPDS; 32-285). Наряду с этим обнаружены скопления рыхлых хлопьевидных частиц (d = 200 Å.), которые были отнесены к соединению CrOОН (JCPDS; 20-32).

Наиболее интересным явлением (рис. 2), обнаруженным методом электронной микроскопии, является взаимодействие хрома с носителем с



Рис.1. Электронно-микроскопический снимок 5% Cr/SiO₂ катализатора (ув. 120 000)



Рис.2. Микродифракционная картина соединения Cr₂SiO₄, образующегося при прокаливании катализатора Cr/SiO₂ при 550 °С

образованием соединения Cr₂SiO₄ (JCPDS; 27-129), которое на рис. 2 представлено в виде полупрозрачных удлиненных кристаллов с хорошо выраженной огранкой. Таким образом, катализатор Cr/SiO₂ представляет собой сложную систему, в состав которой входят различные кислородсодержащие соединения хрома и его силикат. Из литературных данных известно, что сильное взаимодействие металл – носитель в большинстве случаев приводит к снижению активности катализатора [7].

Исследование превращения сжиженного нефтяного газа (СНГ) на 5% Cr/SiO₂ при отсутствии паров воды показало, что конверсия *n*-алканов C₃–C₄ зависит от температуры (см. таблицу).

В области низких температур (400–450 °С) протекает реакция перераспределения изобутан+

+ пропан > бутан, в результате чего возрастает содержание бутана от 49,2 до 74,7–79,8%, а концентрация пропана и изобутана снижается. С дальнейшим ростом температуры увеличиваются процессы крекинга, дегидрирования, изомеризации и ароматизации молекул СНГ. В этих условиях конверсия изменяется от 8,3 до 86,3%. В продуктах реакции присутствуют *n*- и изоалканы, олефины и ароматические углеводороды в следовых количествах. Суммарный выход олефинов C₂–C₄ в интервале 500–650 °С возрастает от 4,8 до 28,9%. Обращает на себя внимание высокая степень образования водорода (8,7–38,1%), что связано не только с реакцией дегидрирования *n*-алканов, но и их глубоким крекингом до углерода с последующей его локализацией на поверхности катализатора.

Превращение сжиженного нефтяного газа на катализаторе Cr/SiO₂ при отсутствии паров воды (V_{об}=600 ч⁻¹)

Выход продуктов реакции, %	Температура, °С					
	400	450	500	550	600	650
Метан			0,5	1,0	6,1	10,8
Этан			0,3	0,6	6,7	8,4
Этилен			0,4	0,7	5,2	11,6
Пропан	1,2	1,8	1,6	0,7	2,3	1,1
Пропилен			1,0	2,1	11,2	13,6
Изобутан	19,0	23,5	90,1	78,1	11,8	2,0
Бутан	79,8	74,7			23,3	10,5
Изобутилен			1,9	2,4	3,9	3,1
Бутилен			0,5	0,7	1,0	0,6
Σ олефинов C ₂ -C ₄			4,8	5,9	21,3	28,9
Водород			8,7	13,6	28,4	38,1
Конверсия			8,3	21,2	62,6	86,3

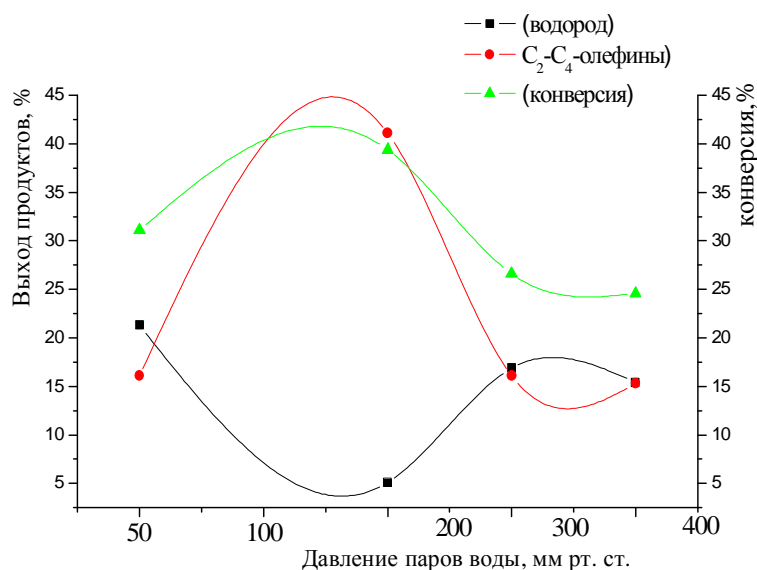


Рис. 3. Зависимость конверсии СНГ, выхода олефинов и водорода от давления паров воды на 5% Cr/SiO₂-катализаторе при 600 °C, V_{СНГ} = 600 ч⁻¹

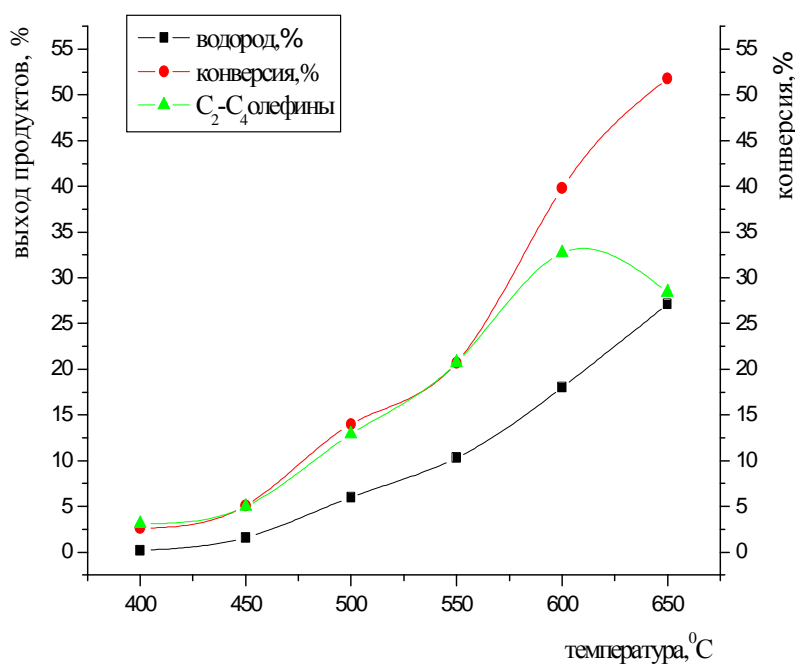


Рис.4. Влияние температуры на конверсию СНГ и выход продуктов реакции на биметаллическом Cr-Mn/SiO₂ – катализаторе (отношение Cr/Mn=1) при P_{Н₂O} = 150 мм рт. ст., V_{СНГ} = 600 ч⁻¹

В присутствии паров воды активность Cr/SiO₂ катализатора в реакциях превращения СНГ была испытана при 600 °C (V_{о₆} = 600 ч⁻¹). Давление паров воды варьировалось путем повышения температуры воды от 50 до 355 мм рт. ст.

На рис. 3 представлена зависимость конверсии СНГ, выхода олефинов C₂-C₄ и водорода от давления паров воды. Конверсия C₃-C₄- n-алканов носит экстремальный характер с миниму-

мом при P_{Н₂O}, равном ~150 мм рт. ст., и составляет 39,4%. В этих условиях суммарный выход олефинов C₂-C₄ достигает максимального значения – 41,2%, в том числе пропилена – 16,8%, этилена – 7,3%, изобутена – 14,6% и бутена – 2,5%. Выход водорода в зависимости от P_{Н₂O} проходит через минимум (5,1%). При уменьшении и увеличении давления паров H₂O образование водорода нарастает до 21,3 и 15,4% соответ-

ственно. Выход водорода при превращении СНГ в отсутствие паров воды равен 28,4% (600 °С), что превышает его показатели, приведенные на рис. 3. Сравнительный анализ данных таблицы и рис. 3 позволяет сделать вывод, что при отсутствии паров воды в процессе образования водорода возрастает вклад реакции глубокого крекинга *n*-алканов. Это направление также характерно для процесса превращения СНГ при низких давлениях водяного пара (21,3%Н₂).

Введение в состав катализатора марганца (отношение Cr/Mn равно 1/1) приводит к изменению свойств катализатора (рис. 4). При давлении водяного пара ~150 мм рт. ст. конверсия СНГ на биметаллическом Cr-Mn/SiO₂ (ΣM5%) катализаторе растет от 2,6 до 51,8% с увеличением температуры в интервале 400–650 °С. В этих условиях выход водорода монотонно возрастает от 0,2 до 27,1%, а олефинов C₂–C₄ проходит через максимум при 600 °С и составляет 32,7%. При сравнении активности моно- и биметаллического катализаторов при 600 °С и P_{H₂O}, равном ~150 мм рт. ст., видно что конверсия СНГ практически одинакова (39,4–39,8%), отличие их свойств заключается в селективности по выходу олефинов и водорода. В продуктах реакции на Cr-Mn/SiO₂ обнаружено 32,7% олефинов C₂–C₄, пропилен и этилен образуются почти в равных количествах (15,9–15,6%), выход изобутена 1,2%. На Cr/SiO₂ катализаторе олефинов образуется 41,2%. Процесс идет преимущественно в сторону образования пропилена (16,8%) и изобутилена (14,6%).

Представляет интерес более подробно рассмотреть направление перераспределения и образования водорода. В присутствии паров воды при превращении СНГ на Cr/SiO₂ (600 °С, P_{H₂O}=150 мм рт. ст.) содержание Н₂ в катализаторе не превышает 5,1%, в то время как выход метана равен 9,5%, появляется пентан (0,6%).

Содержание этана остается на уровне (4,1%), близком к его значению (3,9%) в исходном газе. При переходе к биметаллическому Cr-Mn/SiO₂-катализатору (t_{оп} = 600 °С, P_{H₂O}= 150 мм рт. ст.) выходы водорода, метана, этана равны 18,0, 7,9, 4,7% соответственно, т.е. возрастает более чем в 3 раза образование водорода. Этот результат достаточно высокий, если учитывать, что часть водорода расходуется на гидрогенизацию промежуточно-адсорбированных алкильных радикалов C_xH_y, образующихся при крекинге исходных молекул алканов. Таким образом, влияние марганца на каталитические свойства Cr/SiO₂ катализатора в основном проявляется в усилении конкурирующей с дегидрированием реакции глубокого крекинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котельников Г.Р. //Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, №2. С. 276-283.
2. Яблонская А.И., Большаков Д.А., Шаболкин Н.В. Пат. 1790060 Россия. Оpubл. 10.09.95, Бюл. №25
3. Xiao Jing-Tang //Natur Gas Ind. 1994.V.14, N2. P.67-69.
4. Лунин В.В., Четина О.В. // Нефтехимия. 1990. Т.30, №2. С. 202-206.
5. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Бродский А.Р., Кубашева А.Ж., Комашко Л.В., Яскевич В.И. // Нефтехимия. 2004. Т. 44, №2. С. 113-118.
6. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В., Кубашева А.Ж., Лященко А.И. // Доклады НАН РК. 2002. №5. С. 55-57.
7. Закумбаева Г.Д., Закарина Н.А., Бекетаева Л.А., Найдин В.А. Металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982. С. 288.

Резюме

Су буы катысында және су буының катысынсыз моно Cr/SiO₂ және биметалды Cr-Mn/SiO₂ катализаторларда сұйытылған мұнай газдарының айналуы зерттелді.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы
Поступила 26.12.2006 г.