

УДК 665.658.4-8;546.76

Р. ОРЫНБАСАР, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, Б.Т. ТУКТИН

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА Сr/НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Исследовано влияние природы матрицы на свойства Сr/носитель катализаторов в реакции превращения сжиженного нефтяного газа при варьировании температуры в отсутствии и присутствии паров воды. Обнаружена взаимосвязь и взаимозависимость активности и селективности действия катализаторов от природы матрицы.

В промышленности для производства этилена и пропилена используются различные виды сырья: нефтя, этан, пропан, легкие фракции с установок ККФ и т.д. В работах [1-2] рассмотрены основные направления развития технологий производства олефинов $C_2 - C_3$, из которых следует, что наиболее дешевым способом получения этилена по капитальным и эксплуатационным затратам является дегидрирование этана. По этой технологии производится 25% мировой выработки этилена. Однако ряд стран Евросоюза получают 76-82% этилена при термическом пиролизе нефти, тогда как Япония – 94%. Использование сжиженного нефтяного газа как сырья возросло от 11,7% до 29,2%. Переход от нефти на другие виды сырья является прогрессивным и своевременным, имея в виду дефицит бензина и рост цен на мировом рынке.

Согласно аналитическим расчетам будет расти дефицит пропилена и к 2010 г. этот показатель достигнет 5млн. т/год. Для увеличения производства пропилена некоторые компании внедряют процесс метатезиса этилен+бутен-2 на вольфрамсодержащих катализаторах. Стоимость установки метатезиса мощностью 300 тыс. т/год пропилен по предварительным данным равна 30 млн \$.

В связи с вышеизложенным, актуальной проблемой является разработка катализаторов получения олефинов $C_2 - C_4$ из сжиженного нефтяного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе синтезированы Сr/ Al_2O_3 , Сr/ Al_2O_3 +HZSM, Сr/ SiO_2 катализаторы. Активность испытана в процессе превращения сжиженного нефтяного газа (СНГ) в кварцевой установ-

ке проточного типа со стационарным слоем гранулированного катализатора ($d = 2.0-2.5$ мм).

Катализаторы готовили пропиткой гранул двух видов силикагеля 317(1) и 277(2) m^2/g водным раствором соли $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, сушили при $150^\circ C$ (4 час) и прокаливали при различных температурах ($400 - 550^\circ C$). В случае порошков Al_2O_3 -152,3 m^2/g и Al_2O_3 +30%ZSM-5 (отношение Si/Al=35,5) -338 m^2/g хром (5%) вводился методом пропитки из водного раствора $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с последующей сушкой $150^\circ C$, гранулированием (2,0-2,5 мм) и прокаливанием при $550^\circ C$ (3 час).

В реактор загружали 2,0 мл кварца, смесь кварца с 5 мл катализатора (отношение 1/1) и сверху в реактор добавляли 2,0 мл кварца. Катализатор в реакторе прокаливали на воздухе при заданной температуре. Исследование реакции превращения СНГ проводили в отсутствии и присутствии паров воды (0,19 атм) при варьировании температуры от 400 до $650^\circ C$. Продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ – 8Д со стеклянной колонкой, заполненной г-оксидом алюминия фирмы «Supelco», газ – носитель – аргон. Исследование катализаторов проводилось после их прокаливания при $550^\circ C$ на воздухе в течение 3 часов в реакторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос о влиянии природы матрицы на свойства хромсодержащих катализаторов практически не изучен [3-5], особенно в реакциях переработки сжиженного нефтяного газа (СНГ). На рис.1 представлена зависимость степени конверсии СНГ от температуры на хромовых катализаторах, нанесенных на различные матрицы, в присутствии паров воды.

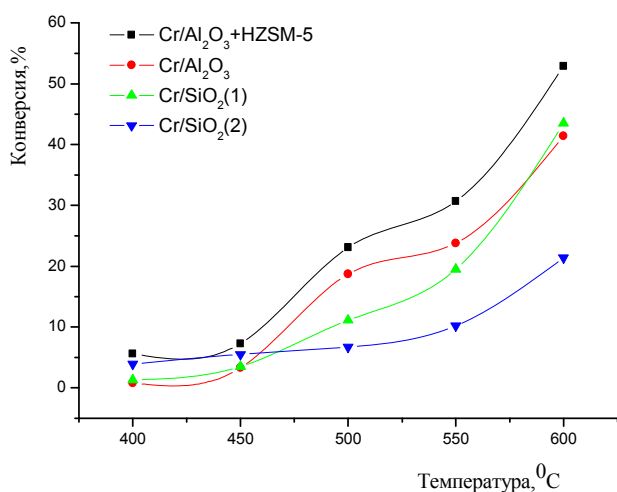


Рис.1. Зависимость степени превращения СНГ от температуры на различных Cr/матрица катализаторах

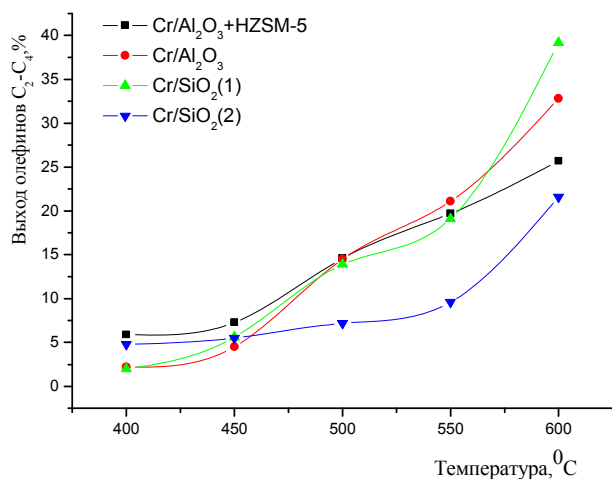


Рис.2. Влияние температуры на выход олефинов C₂-C₄ при переработке СНГ на Cr/матрица катализаторах

Рассматриваемые катализаторы мало эффективны в области 400-450°C, где степень превращения СНГ не превышает 5%. С повышением температуры на конверсию СНГ влияет природа матрицы катализатора. Наиболее низкая активность характерна Cr/SiO₂(2) катализатору, при 600°C количество СНГ, вошедшего в реакцию равно 21,4%. Максимальная степень превращения СНГ наблюдается на 5% Cr/Al₂O₃ + HZSM(600°C) и составляет 52,9%, активность остальных катализаторов во всем изученном интервале температур ниже.

Наиболее ценными продуктами переработки СНГ в присутствии паров воды являются олефины C₂-C₄ и водород, дефицит которого возрастает по мере развития водородной энергетики.

На рис. 2 приведена зависимость выхода олефинов C₂-C₄ от температуры при дегидрировании n-алканов C₃-C₄ на Cr/матрица катализаторах. Необходимо отметить, что сжиженный нефтяной газ, в основном содержит пропан, изобутан и бутан, концентрация этана не превышает 1-2%, но он образуется в процессе реакции наряду с метаном. Отходы легких углеводородов можно использовать как бытовой газ. Накопление этана в продуктах реакции возрастает с повышением температуры до 10%, и, вероятно, свидетельствует о низкой активности исследуемых катализаторов в процессе переработки этана. При использовании СНГ с колеблющимся соотношением пропан – бутан-изобутан в пределах 10% в качестве сырья для переработки на Cr/матрица катализаторах было показано, что степень конверсии, выходы олефинов C₂-C₄, водорода и др. продуктов изменяются в пределах 5%.

Из анализа рис. 2 видно, что эффективность действия катализаторов в реакции дегидрирования существенно возрастает при t ≥ 450°C. Максимальный выход олефинов C₂-C₄ (39,2%, 600°C) найден на катализаторе Cr/SiO₂(1) при степени конверсии СНГ 43,5%. По выходу олефинов (t=600°C) хромсодержащие катализаторы зависят от природы матрицы и располагаются в ряду: SiO₂(1) > Al₂O₃ > Al₂O₃ + HZSM > SiO₂(2). В области 450-550°C катализаторы по выходу олефинов имеют близкие показатели, за исключением Cr/SiO₂(2).

В присутствии водяного пара процесс превращения СНГ на Cr/SiO₂-катализаторах имеет дегидрогенизационное направление с выходом водорода при 600°C – 9,5% (SiO₂-1) и 6% (SiO₂-2). Эти значения пропорциональны количеству образовавшихся олефинов (рис. 2 и 3). В этих случаях в продуктах реакции при 600°C только на Cr/SiO₂(1) обнаружено 1-2% углеводородов C₅-C₆ (табл.1), что свидетельствует о низкой активности Cr/SiO₂ катализаторов в реакции диспропорционирования.

Однако, при переходе к Cr-катализаторам, нанесенным на Al₂O₃ и модифицированным цеолитом, показано существенное увеличение реакции диспропорционирования (табл. 1). На этих катализаторах также увеличивается выход H₂ в интервале 450-600°C по сравнению с Cr/SiO₂ (рис. 3). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что введение цеолита повышает

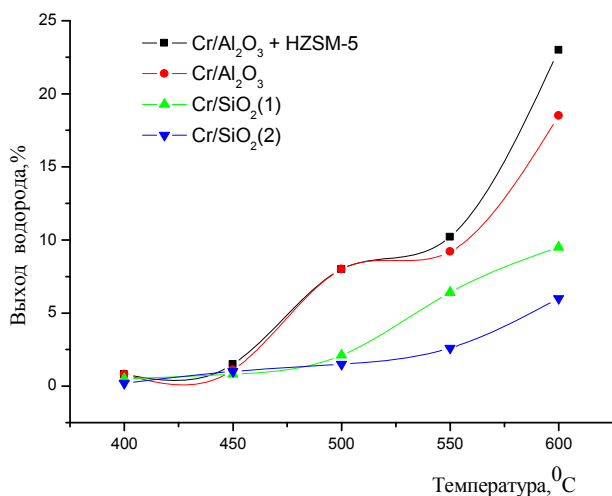


Рис.3. Влияние температуры на выход H₂ при превращении СНГ на Cr/матрица катализаторах

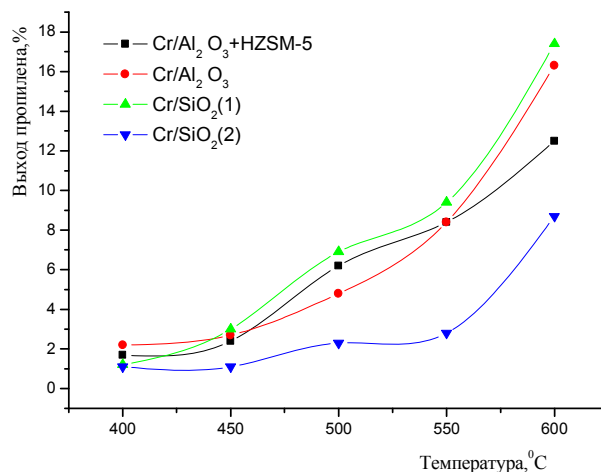


Рис.4. Влияние температуры на выход пропилена на различных Cr/матрица катализаторах при переработке СНГ

крекирующие по >C–C< связи свойства катализатора с образованием поверхностноактивных алкильных фрагментов, участвующих в реакции димеризации и полимеризации с получением C₅ – C₆ – углеводородов. Не исключается глубокий крекинг с зауглероживанием поверхности, хотя присутствие водяного пара должно тормозить этот процесс.

В таблице 2 приведены результаты превращения СНГ на хромсодержащих катализаторах в отсутствие водяного пара. На всех катализаторах с ростом температуры до 600°C увеличивается степень конверсии СНГ в ряду: Cr/Al₂O₃ (35,6%) < Cr/Al₂O₃+HZSM (59,9%) < Cr/SiO₂

(62,6%). Максимальный выход олефинов (42,5%) найден при конверсии СНГ на Cr/Al₂O₃ – катализаторе (t = 600°C), на других катализаторах этот показатель соответственно равен 21,3 и 24,4%. Достаточно высокая степень конверсии СНГ с образованием бензола и алканов C₅-C₆ наблюдается на цеолитсодержащем катализаторе (табл. 2). Механизм образования бензола, вероятно, включает стадию дегидроциклизации гексана, образующего при димеризации пропилена или тримеризации этилена. Выход H₂ колеблется в пределах 8,1-28,4% (600°C).

В связи с дефицитом пропилена на мировом рынке представляет интерес разработка

Таблица 1. Образование алканов C₅ – C₆ при переработке СНГ на хромсодержащих катализаторах в присутствии воды

Выход C ₅ -C ₆ углеводородов, %	Температура, °C	
	550	600
	Cr/SiO ₂ (1)	
Изопентан	-	1,0
Пентан	-	сл.
Гексан	сл.	2,0
	Cr/SiO ₂ (2)	
Изопентан	-	-
Пентан	-	-
Гексан	-	-
	Cr/Al ₂ O ₃	
Изопентан	0,4	1,7
Пентан	-	сл.
Гексан	-	0,6
	Cr/ Al ₂ O ₃ +HZSM-5	
Изопентан	сл.	сл.
Пентан	2,6	5,3
Гексан	2,5	2,9

Таблица 2. Влияние природы матрицы на свойства Cr-катализаторов в реакции превращения СНГ в отсутствие водяного пара

Выход продуктов, %	Температура, °С	
	550	600
	Cr/SiO ₂ (1)	
Конверсия	21,2	62,6
Олефины C ₂ -C ₄	5,9	21,3
Водород	13,6	28,4
Изопентан	-	-
Пентан	-	-
Гексан	-	-
	Cr/Al ₂ O ₃	
Конверсия	19,7	35,6
Олефины C ₂ -C ₄	20,5	42,5
Водород	7,0	8,1
Изопентан	-	1,4
Пентан	-	сл
Гексан	-	-
	Cr/ Al ₂ O ₃ +HZSM-5	
Конверсия	47,1	59,9
Олефины C ₂ -C ₄	19,7	24,4
Водород	17,8	21,3
Изопентан	2,6	сл
Пентан	6,2	10,4
Гексан	5,7	7,4
Бензол	сл	2,2

катализаторов его производства из сжиженного нефтяного газа. На рис. 4 представлена зависимость выхода пропилена от температуры на хромовых катализаторах, нанесенных на различные носители, в присутствии водяного пара. В области 400-450°С выход пропилена колеблется в пределах 1-3%, его образование возрастает при $t > 450^{\circ}\text{C}$. Селективность образования пропилена при превращении СНГ зависит от природы матрицы хромового катализатора, и максимальный его выход наблюдается при 600°С. Катализаторы по селективности образования пропилена (600°С) располагаются в ряду:

$\text{Cr/SiO}_2(1) > \text{Cr/Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr/Al}_2\text{O}_3 + \text{HZSM-5} > \text{Cr/SiO}_2(2)$. На Cr/SiO₂(1) и Cr/Al₂O₃ выход пропилена при 600°С составляет ~17% при степени конверсии СНГ 43,5% и 41,4% соответственно.

Таким образом, можно заключить, что применение сжиженного нефтяного газа в качестве сырья для производства олефинов C₂ – C₄ предпочтительно по сравнению с нефтью, особенно при разработке эффективного катализатора се-

лективного получения более дефицитного пропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефтегазовые технологии, 2003, №5
2. Булкатов А.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008, №2, с.7.
3. Котельников Г.Р., Ж. прикладной химии 1997, Т.70, в 2, С. 276
4. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Кинетика и катализ 2001, Т.42, №1, С 72
5. Плясова Л.М., Андрушкевич М.М., Котельников Г.Р., Буянов Р.А., Храмова Г.А., Кустова Г.Н., Беднов С.Ф. Кинетика и катализ 1976, Т.17, №5, С.1295

Резюме

Су буының қатысында және су буы қатысынсыз температураны түрлендіру кезінде сұйытылған мұнай газының өзгеріске ұшырау реакциясында Cr/төсеніш қасиеті-не матрица табиғатының әсері зерттелді. Матрицалар табиғатына катализаторлар әсерінің белсенділігі мен тал-ғамдылығы арасындағы өзара байланыс және тәуелділік анықталды.

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

Поступила 26.06.2008 г.