УДК 665.658.4-8; 546.76; 546.98

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

СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОДИСПЕРНОГО Cr/SiO_2 - КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Проведено длительное испытание 5% Cr/SiO_2 – катализатора в присутствии и отсутствии водяного пара в реакции переработки сжиженного нефтяного газа (СНГ) различного состава. В присутствии водяного пара активность катализатора стабильна. В отсутствии паров H_2O активность катализатора снижается при длительной работе из-за науглероживания его поверхности.

Одним из важнейших приоритетов программы индустриализации Казахстана является создание современной газо- и нефтеперерабатывающей отрасли по производству высококачественной продукции, способной конкурировать на мировом рынке. При анализе состояния внутреннего рынка страны можно отметить дефицит выпуска мономеров и полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол. В настоящее время в Актюбинской области строится нефтехимический комплекс, в задачу которого входит получение полиэтилена и полипропилена. Однако мономеры (этилен, пропилен) в РК не производятся.

В мировом масштабе, по аналитическим данным, растет дефицит мономеров. Спрос на этилен с 116 млн т/год (2007г) возрастет в 2011г до 150 млн т/год, а выпуск пропилена – с 70 млн т/год должен увеличиться до 90 млн т/год. Основным сырьем получения олефинов является тяжелая нефть и нафта, термический крекинг которых приводит к значительному содержанию ацетилена и его производных в продуктах реакции, что требует дополнительной стадии очистки олефинов от побочных примесей.

В связи с этим разработка каталитической технологии получения олефинов высокой чистоты являстся актуальной проблемой, особенно при использовании в качестве сырья газоконденсата и сжиженного нефтяного газа. В литературе [1-4] уделяется этому вопросу достаточно большое внимание. Проведен систематический анализ данных по синтезу и изучению катализаторов дегидрирования легких н-алканов, обсуждаются их свойства [3]. Рассмотрены каталитические системы на основе хрома, платины, железа, фосфора и многокомпонентные катализаторы типа $Pt-Sn-Zn/Al_2O_3$ и др. Нами [5] были разработаны Cr/SiO_2–нанокатализаторы, показавшие высокую селективность при получении олефинов C_2-C_4 из сжиженного нефтяного газа.

В данной работе изучена стабильность и активность укрупненных партий $5\%Cr/SiO_2$ – нанокатализатора при длительной переработке сжиженного нефтяного газа в оптимальных условиях.

Экспериментальная часть

Для переработки сжиженного нефтяного газа в присутствии и отсутствии водяного пара нами были синтезированы наноразмерные $5\%Cr/SiO_2$ катализаторы. Приготовлена укрупненная партия наноразмерного катализатора, проведены физико-химические исследования методами электронной – микроскопии (ЭМ), микродифракции, ЭПР – спектроскопии и РФА. Испытание $5\%Cr/SiO_2$ нанокатализатора проводилось в укрупненной лабораторной установке проточного типа в процессе превращения сжиженного нефтяного газа (СНГ) различного состава в олефиновые углеводороды при варьировании технологических параметров (t, $w_{об}$, в присутствии и отсутствии паров воды). Определены оптимальные условия процесса : объем катализатора-10мл, $t_{опыта}=600^0C$, $V_{об}=600ч^{-1}$, $P_{H2O}=150$ мм рт.ст. при варьировании состава исходного сжиженного нефтяного газа. Изучена переработка двух видов сырья : обогащенного пропаном (66,5%) и содержащего C_4-алканы (бутан-42,4%+изобутан -57,6%).

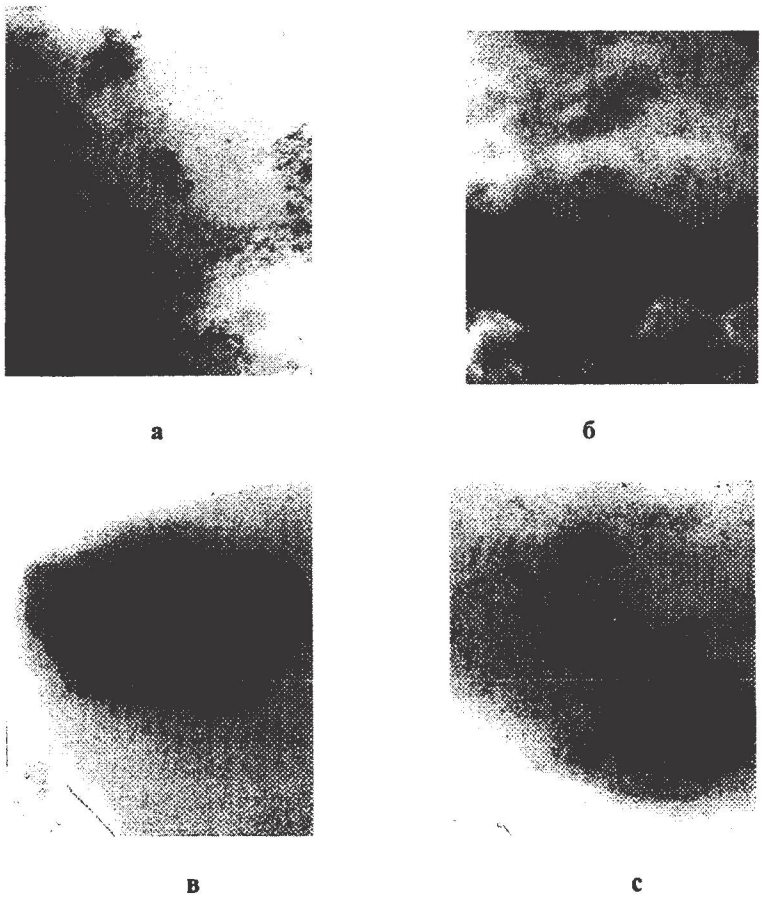
Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния температуры прокаливания на дисперсность $5\%Cr/SiO_2$ катализатора методом ЭМ было показано, что повышение температуры от 400 до 550^0C приводит к преимущественному образованию наночастиц Cr_2O_3, CrOOH, Cr_2O_3 и силиката хрома.

Из электронномикроскопических снимков на рис.1а видно обширное скопление наночастиц Cr_2O_3 с размером 5 нм. Микродифракционная картина представлена кольцами (JCPDS, 38-1479). На рис.1б показано скопление рыхлых хлопьевидных частиц (D=7-20нм), микродифракционная картина представлена кольцами и может быть отнесена к CrOOH (JCPDS, 20-32). На рис.1в виден агрегат из полупрозрачных пластинчатых частиц, покрытых мелкими образованиями (~10нм), согласно микродифракционной картине их можно отнести к CrO_3 (JCPDS, 32-285). На рис.1с присутствуют полупрозрачные кристаллы удлиненной формы, с хорошо выраженной огранкой.

Микродифракционная картина представлена симметричными рефлексами и соответствует $CrSiO_4$ с дисперсностью 30-40нм.

Проведено ЭПР – спектрометрическое исследование Cr/SiO_2 катализаторов (табл.1). В таблице приведены результаты двух (J′ и J″) независимых измерений. Обнаружены спектры широкого ($\Delta H_ш$=670 гаусс) симметрического ЭПР сигнала большой интенсивности и узкого ($\Delta H_у$=27



а б в с

Рис.1. Электронно-микроскопические снимки 5%Cr/SiO_2 катализатора (увеличение 120000)

Таблица 1. **Изменение относительной интенсивности (J) широкого(ш) и узкого(у) ЭПР сигнала для катализаторов Cr/SiO_2 в зависимости от содержания хрома. ($t_{пр}$ = 550°C.)**

Содержание Cr, %	Интенсивность сигналов, ус.ед.			
	$J'_у$	$J'_ш$	$J''_у$	$J''_ш$
10	151	227	145	213
7	131	82	127	82
5	164	59	142	55
2	56	9	53	10

гаусс) сигнала. Оба сигнала имеют одинаковые g-факторы (g=1,965).

Узкий ЭПР сигнал характерен ионам Cr^{5+}, который имеет спин s=112. Широкий ЭПР сигнал относится к ионам Cr^{3+}, обладающим высокоспиновым парамагнетизмом с набором узких линий поглощения, лежащих в разных полях. Отношение $(\Delta H_ш)^2/(\Delta H_у)^2$ составляет~600, что свидетельствует о превалировании Cr(III) в составе катализатора.

Результаты РФА показывают, что в 5%Cr/SiO_2 катализаторе присутствуют структурные элементы SiO_2 (рентгенаморфное с ближним порядком ~4,0нм) и Cr_2O_3 (рефлексы 2,48; 2,47; 2,18 нм).

При переработке СНГ с высоким содержанием пропана (66,5%) было показано, что конверсия при длительном испытании колеблется в пределах 17,2-21,9% (рис.2). При испытании в течение ≤14часов показана достаточно высокая стабильная активность катализатора в присутствии паров воды, которые предотвращают глубокий крекинг легких алканов с образованием поверхностного кокса. В этих условиях катализатор проявляет стабильную активность. Выход C_2-C_4 олефинов при длительном испытании катализатора также стабилен и колеблется в пределах 27,9-25,1%. Выход водорода колеблется в пределах 6,2-5,5%.

Из таблицы 2 следует, что наряду с олефинами образуется метан (3,4-2,2%), изопентан (0,4-2,5%), пентан (0,2-0,6%).

В процессе переработки СНГ параллельно со снижением концентрации пропана от 66,5 до 15,0% в составе катализата в первоначальный период по сравнению с исходным возрастает содержание бутана от 13,5 до 30,9% и изобутана от 15,0 до 25,0%, но в течение процесса количество изобутана снижается до 15,4%. Увеличение концентрации C_4 углеводородов по сравнению с их содержанием в исходном СНГ связано с протеканием реакции диспропорционирования, т.е этан и пропан наряду с дегидрированием подвергаются диспропорционированию и крекингу с образованием $C_2 - C_4$ олефинов, $C_4 - C_5$ алканов и метана. В составе C_2-C_4 – олефинов в течение длительного испытания 5%Cr/SiO_2 нанокатализатора наблюдается незначительное колебание содержания : этилена (2,8-3,4%), пропилена (7,8-6,9%), бутилена (5,1-6,6%), изобутилена (9,7-8,2%). Необходимо отметить преимущественный выход дефицитных пропилена и изобутилена, которые являются исходным сырьем для получения полипропилена, алкилат-бензина и др. Низкое содержание метана (3,1-3,4%) в продуктах реакции свидетельствует о незначительном удельном весе крекинга по >C-C< связи, а этан частично подвергается превращению, вероятно, с образованием этилена.

Проведены длительные испытания 5%Cr/SiO_2 нанокатализатора при переработке СНГ ($T_{опыта}$=600°C, $V_{об}$=600$ч^{-1}$) в отсутствие паров воды (рис.3). В этом случае конверсия СНГ с увеличением времени реакции описывается кривой с небольшим максимумом. Максимальная степень конверсии СНГ наблюдается в начале реакции (τ=2-3час), в дальнейшем идет спад активности нанокатализатора в результате зауглероживания его поверхности продуктами глубокого крекинга углеводородов. В отсутствие паров воды выход C_2-C_4 олефинов с увеличением времени испытания снижается от 25,3 до 18,3%, вследствие уменьшения активной поверхности катализатора (рис.3).

Для выяснения влияния состава исходного сырья на оптимальную степень их конверсии и выход олефинов исследовано превращение смеси C_4-алканов (бутан – 40,0-42,4%, изобутан – 51,7-57,6%) на 5%Cr/SiO_2 нанокатализаторе при варьировании скорости подачи сырья от 600 до 1000$ч^{-1}$ (P_{H_2O}=150мм рт.ст., $t_{оп}$=600°C).

Из рис. 4 следует, что с увеличением скорости подачи сырья от 600 до 800 $ч^{-1}$ происходит снижение конверсии почти в 2 раза вследствие уменьшения времени контакта алканов с активной поверхностью катализатора. Однако дальнейшее

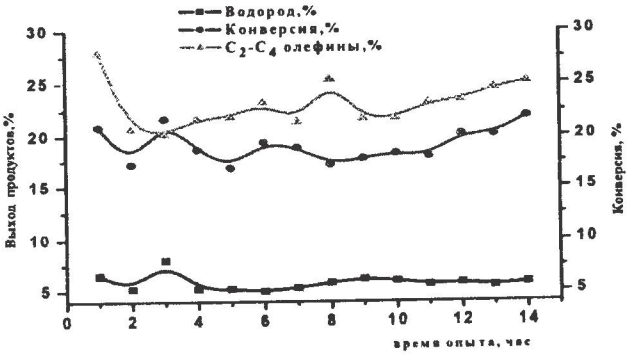


Рис.2. Длительные испытания 5% Cr/SiO_2 нанокатализатора при превращении СНГ, обогащенного пропаном ($t_{оп}$=600°C, $V_{об}$=600$ч^{-1}$, P_{H2O}=150мм рт.ст.)

Таблица 2. **Превращение СНГ на 5% Cr/SiO_2 нанокатализаторе при длительном испытании ($t_{оп}$ = 600°С, $V_{об}$ = 600ч$^{-1}$, P_{H2O}=150мм рт.ст.)**

Состав катализата, %	τ – время испытания, час							Состав исход. СНГ
	1	2	3	4	5	6	7	
Метан	3,1	2,2	2,9	3,6	2,5	2,8	3,4	-
Этан	1,6	0,5	1,4	1,7	1,2	1,7	1,3	2,8
Этилен	2,8	2,2	2,5	1,8	2,5	2,8	3,4	-
Пропан	16,2	18,2	16,1	16,0	13,8	15,0	15,4	66,5
Пропилен	7,8	6,2	6,3	7,2	6,5	7,1	6,9	1,4
Изобутан	18,3	19,3	17,6	25,0	20,0	18,1	15,4	15,0
Бутан	29,2	30,8	32,3	23,2	30,1	30,0	30,9	13,5
Изобутилен	9,7	7,2	8,0	8,9	8,2	8,0	8,2	0,8
Бутилен	5,1	6,1	5,0	5,3	6,3	6,6	6,6	-
Изопентан	0,4	1,1	1,9	1,7	2,5	2,4	2,5	-
Пентан	-	-	-	-	0,6	-	0,2	-
Водород	**5,8**	**6,2**	**6,0**	**5,6**	**5,8**	**5,5**	**5,8**	
C_2-C_4 олефины	**25,4**	**21,7**	**21,8**	**23,2**	**23,5**	**24,5**	**25,1**	
Конверсия	**17,2**	**17,8**	**18,3**	**18,0**	**20,2**	**20,1**	**21,9**	

повышении скорости подачи сырья до 1000 ч$^{-1}$ не изменяет степень конверсии СНГ, которая колеблется в пределах 24,1-31,6% в зависимости от продолжительности испытаний. В таблице 3 приведены результаты длительных испытаний 5%Cr/SiO_2 катализатора при переработке СНГ, обогащенного C_4-алканами при $V_{об}$, равной 1000 ч$^{-1}$. По реакционной способности н-алканы можно расположить в ряд: пропан > бутан > изобутан. В случае изобутана на степень его превращения влияет стерический фактор, основным продуктом является изобутилен. С увеличением продолжительности испытания степень конверсии СНГ возрастает от 24,1 до 31,6%, что связано с разработкой активной поверхности 5%Cr/SiO_2 катализатора. Выход C_2-C_4-олефинов с течением вре-

Рис.3.Длительные испытания 5%Cr/SiO_2 – нанокатализатора при превращении СНГ, обогащенного пропаном, в отсутствие паров воды ($t_{оп}$=600°С, $V_{об}$=600ч$^{-1}$)

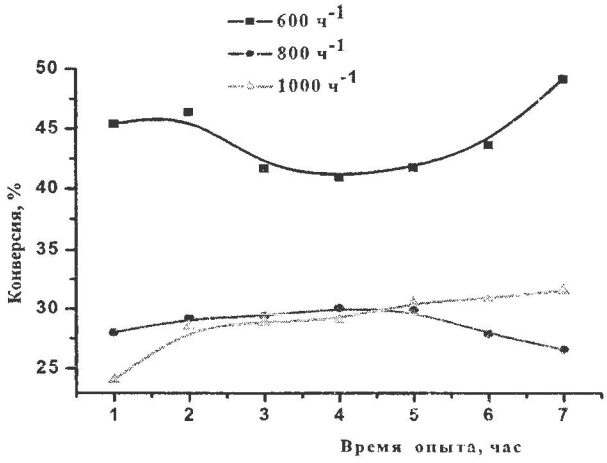


Рис.4. Степень конверсии СНГ на 5% Cr/SiO_2 – нанокатализаторе при различных объемных скоростях подачи сырья ($t_{оп}$ = 600°С, P_{H2O}=150 мм рт.ст.)

Таблица 3. **Превращение СНГ на 5%Cr/SiO_2 катализаторе при скорости подачи 1000ч$^{-1}$ ($t_{оп}$ = 600°С, P_{H2O}=150мм рт.ст.)**

Состав катализата,%	τ – время испытания, час							Состав исход. СНГ
	1	2	3	4	5	6	7	
Метан	1,7	2,4	2,2	2,4	2,9	3,0	3,0	-
Этан	0,6	1,1	0,7	0,8	1,2	1,2	0,9	-
Этилен	1,3	1,8	1,6	1,6	1,8	1,8	1,5	-
Пропан	1,5	1,1	1,7	2,8	0,8	1,2	1,0	**8,3**
Пропилен	4,4	4,9	5,8	5,7	5,2	6,5	6,3	-
Изобутан	45,7	42,0	39,6	43,6	42,9	43,9	41,0	**51,7**
Бутан	28,7	28,4	29,8	24,5	25,7	24,0	26,4	**40,0**
Изобутилен	6,1	6,2	7,4	6,8	6,5	6,2	6,6	-
Бутилен	3,6	5,3	4,8	5,2	6,2	5,3	6,3	-
Изопентан	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3	-
Пентан	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	-
Водород	**6,0**	**6,5**	**6,0**	**6,0**	**6,5**	**6,5**	**6,5**	
C_2-C_4 олефины	**15,4**	**18,2**	**19,6**	**19,3**	**19,7**	**19,8**	**20,7**	
Конверсия	**24,1**	**28,5**	**28,9**	**29,1**	**30,6**	**30,9**	**31,6**	

мени испытания также возрастает от 15,4 до 20,7%. Содержание олефинов в катализате составляет : этилен (1,3-1,8%), пропилен (4,4-6,5%), изобутилен (6,1-6,6%), бутилен (3,6-6,3%) кроме того обнаружены H_2 (6,0-6,5%), C_5-алканы.

Оптимальной скоростью подачи бутан-изобутановой фракции при переработке в олефины является 600 ч$^{-1}$ ($t_{оп}$=600°С, P_{H2O}=150мм рт.ст.).

При длительном испытании степень конверсии C_4-алканов изменяется от 45,4 до 49,2%, выход олефинов растет от 23,5 до 30,1%, а водорода от 5,0 до 7,5% (табл.4). Наряду с этим образуются метан (2,9-3,1%), этан (1,2-0,8%), пропан (11,7-7,1%), изопентан (0,6-0,5%), пентан (0,3-0,4%), гексан (0,2%). Образование низко- и высокомолекулярных н-алканов по сравнению с бутаном и изобутаном свидетельствует о протекании крекинга по>C-C< связи, фрагменты поверхностно-активных состояний этого процесса либо гидрируются (C_1-C_3 – алканы), либо димеризуются (C_5-C_6 – алканы)

Полученные результаты показывают, что процесс превращения бутан-изобутановой фракции идет по трем направлениям :

1. Дегидрирование с образованием C_2-C_4 – олефинов и H_2
2. Крекинг с образованием C_1-C_3 алканов.
3. Диспропорционирование с образованием полугидрированных форм, которые при взаимодействии между собой образует C_5-C_6 алканы.

В составе C_2-C_4 – олефинов обнаружены : этилен (2,3-2,1%), пропилен (8,8-9,3%), изобутилен (8,1-10,2%), бутилен (4,3-8,5%), т.е наблюдается также преимущественное образование пропилена и изобутилена. Анализ полученных данных показывает, что катализат такого состава может быть использован во вторичном процессе на кислых цеолитсодержащих катализаторах для производства экологически чистого высокооктанового алкилат-бензина.

Испытание активности 5% Cr/SiO_2 катализатора в оптимальных условиях ($t_{оп}$=600°С, $V_{об}$=600ч$^{-1}$) в отсутствие паров воды показало, что степень конверсии с увеличением времени реакции монотонно падает от 45,5 до 35,3% (рис.5). Снижение степени конверсии C_4-алканов в отсутствие паров воды связано с образованием углеродсодержащих частиц на поверхности катализатора (зауглероживание) в результате глубокого крекинга. Выход олефинов с увеличением времени реакции также снижается от 26,8 до 20,1%, а выход водорода колеблется в пределах 6,2-5,8%. Наряду с дегидрированием C_4-алканов протекают процессы крекинга с образованием C_1-C_3 алканов и диспропорционирования до C_5-C_6 алканов. Выходы продуктов диспропорционирования колеблются в тех же пределах, как показано в таблице 3, т.е присутствие

Таблица 4. **Превращение бутан-изобутановой фракции на 5%Cr/SiO_2 – катализаторе (10 мл) ($t_{оп}$ = 600°C, $V_{об}$ = 600ч$^{-1}$, P_{H2O}=150 мм рт.ст.)**

Состав катализата, %	τ – время испытания, час							Состав исход. СНГ
	1	2	3	4	5	6	7	
Метан	2,9	3,3	2,4	3,2	4,0	3,3	3,1	-
Этан	1,2	1,1	0,4	0,8	1,0	1,1	1,2	-
Этилен	2,3	2,2	2,0	1,8	1,6	2,4	2,1	-
Пропан	11,7	11,2	8,0	7,4	6,1	6,5	7,1	-
Пропилен	8,8	7,6	6,8	6,2	6,8	7,7	9,3	-
Изобутан	31,7	30,1	37,5	31,2	35,3	40,1	36,8	**57,6**
Бутан	22,9	23,5	20,8	27,8	22,9	16,2	14,0	**42,4**
Изобутилен	8,1	9,0	7,6	7,7	8,6	9,0	10,2	-
Бутилен	4,3	5,3	7,1	6,7	6,4	5,7	8,5	-
Изопентан	0,6	0,4	0,2	0,3	0,5	0,3	0,5	-
Пентан	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	-
Гексан	0,2	0,1	сл	сл	сл	сл	сл	
Водород	**5,0**	**6,1**	**7,0**	**6,7**	**6,6**	**7,5**	**6,8**	
C_2-C_4 олефины	**23,5**	**24,1**	**23,5**	**22,4**	**23,4**	**24,8**	**30,1**	
Конверсия	**45,4**	**46,4**	**41,7**	**41,0**	**41,8**	**43,7**	**49,2**	

или отсутствие паров воды мало влияет на это направление.

Таким образом, при использовании исходного сырья различного состава в присутствии водяного пара достигается стабильная активность 5%Cr/SiO_2 – нанокатализатора при получении C_2 – C_4 олефинов с преимущественным выходом дефицитных пропилена и изобутилена.

Рис.5. Длительные испытания 5%Cr/SiO_2 – нанокатализатора при превращении бутан-изобутановой фракции в отсутствие водяного пара ($t_{оп}$=600°C, $V_{об}$=600ч$^{-1}$)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Котельников Г.Р.*//Ж.прикл.химии 1997, Т.70, №2, С.276-283

2. *Лыу Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг* // Кинетика и катализ 1996, Т.37, №6, С.851

3. *Буянов Р.А., Пахомов Н.А.*// Кинетика и катализ. 2001, Т.42, №1, с.72

4. *Лунин В.В., Четина О.В.* // Нефтехимия. 1990, Т.30, №2, С.202

5. *Г.Д.Закумбаева, Б.Т.Туктин, Р.О.Орынбасар, Л.В.Комашко* // Нефтехимия 2009, Т.49, №6, С.1-6.

Резюме

Су буының қатысында және қатысынсыз құрамы әртүрлі сұйытылған мұнай газдарын өңдеу реакциясында 5% Cr/SiO_2 – катализаторына ұзақ сынақ жүргізілді. Су буының қатысында катализатор белсенділігі тұрақты. Су буының қатысынсыз ұзақ уақыт жүргізгенде катализатор белсенділігі беттің көмірленуінен төмендеп кетеді.

Summary

The long test of 5 % Cr/SiO_2 –catalyst has been studied in conversion of liquefied petroleum gas (LPG) of various compositions at the presence and absence of water steam. In the presence of water steam the catalyst showed the stable activity. At absence of water steam the activity of the catalyst was decreased during the long exploitation due to carbon deposition at the surface of catalyst.

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

Поступила 05.10.09