

4. ГОСТ 9454-78. Металлы. Методы испытаний на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах, М.: Издательство стандартов, 2008.

5. Камкина, Л.В., Надточий, А.А., Гришин, А.М., Стогний, Ю.Д., Основы научных исследований: Учебное пособие, Днепропетровск: НМетАУ, 2013, 88 с.

УДК 665.7

**Сивцова Е.Ю., Скрипаль Н.С.**

(Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (ИОХ РАН)

**Агафонов Ю.А.**

(РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина)

### **ДЕГИДРИРОВАНИЕ НИЗШИХ АЛКАНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В настоящее время, каталитическое дегидрирование низших алканов в присутствии диоксида углерода активно изучается в различных институтах мира, поскольку присутствие  $\text{CO}_2$  позволяет повысить стабильность работы систем и, в ряде случаев, повысить выход целевых олефинов. Реализованные в промышленности процессы дегидрирования ограничены низкими выходами олефинов (не более 30–35 % за один проход). Одной из причин низкой эффективности используемых катализаторов является применение оксида алюминия в качестве носителя, который в свою очередь имеет высокую кислотность и чувствительность к присутствию воды в реакционной зоне. В настоящей работе предлагается использовать в качестве носителя промышленный КСКГ, который отличается низкой кислотностью, а катализаторы на его основе устойчивы к влиянию воды. Такой подход позволяет существенно повысить эффективность дегидрирования, увеличивая выход олефинов и время непрерывной работы. [1, 2] Однако, у оксидно-хромовых катализаторов есть и другая проблема – потеря активности в процессе работы вследствие агломерации активной фазы.

Настоящая работа посвящена изучению возможности повышения активности и стабильности оксидно-хромовых катализаторов дегидрирования пропана и изобутана в присутствии  $\text{CO}_2$ , нанесенных на силикагель, введением модифицирующих добавок кальция.

Объектом исследований был выбран катализатор с содержанием хрома 3% масс. Такая система обладает высокой активностью близкой

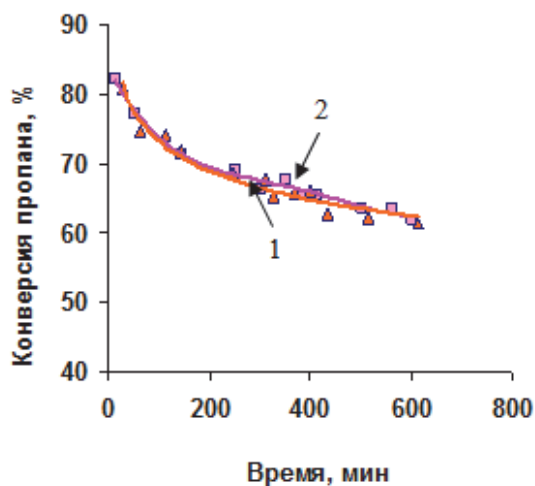
к максимуму для этих систем, при этом эффект агломерации активной фазы выражен заметнее, чем при более низких содержаниях хрома [1, 2]. С целью повышения эффективности  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$  было решено модифицировать носитель (KCKГ) нанесением кальция из водного раствора соответствующего нитрата перед нанесением оксидно-хромовой фазы.

При этом нанесение кальция производилось методом равновесной адсорбции, т.е. на носитель переносился только тот кальций, которому было выгодно перейти из раствора на поверхность. Количество кальция в растворе было из расчёта 10 % масс. % при его полном осаждении. После кальцинации модифицированного кальцием носителя производилось нанесение хрома методом осаждения из водного раствора нитрата.

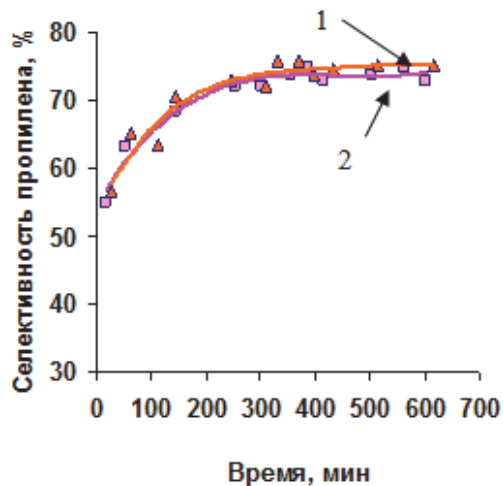
Исследования активности катализаторов для реакций дегидрирования пропана и изобутана в присутствии  $\text{CO}_2$  осуществлялся на проточной установке при атмосферном давлении и температуре  $600^\circ\text{C}$ , скорость подачи реакционной смеси составляла  $200\text{ ч}^{-1}$ . (Исходная смесь имела следующий состав:  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 15:30:65$ ) В ходе работы периодически отбирались пробы на хроматографический анализ состава результирующей смеси. После окончания эксперимента отработанный катализатор отправляли на регенерацию в токе воздуха при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течении 6ч.

На первом этапе была изучена активность модифицированного катализатора –  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$  в дегидрирования пропана в присутствии  $\text{CO}_2$ .

Результаты изучения активности этого катализатора приведены на рисунках 1 и 2.



**Рисунок 1 – Зависимость конверсии пропана от времени работы катализатора  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$ :  
1 – свежий катализатор;  
2 – после регенерации**

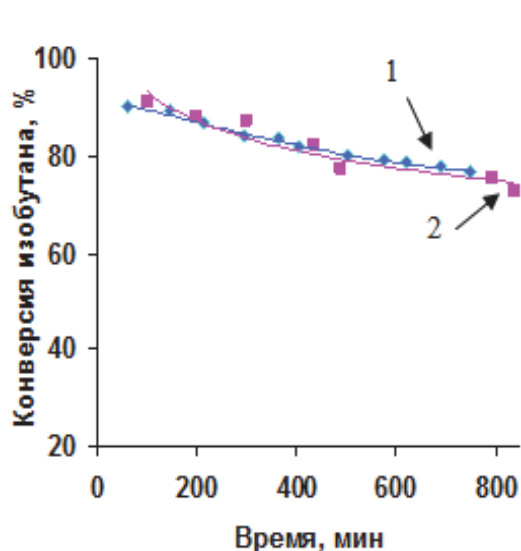


**Рисунок 2 – Зависимость селективности пропилена от времени работы катализатора  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$ :  
1 – свежий катализатор;  
2 – после регенерации**

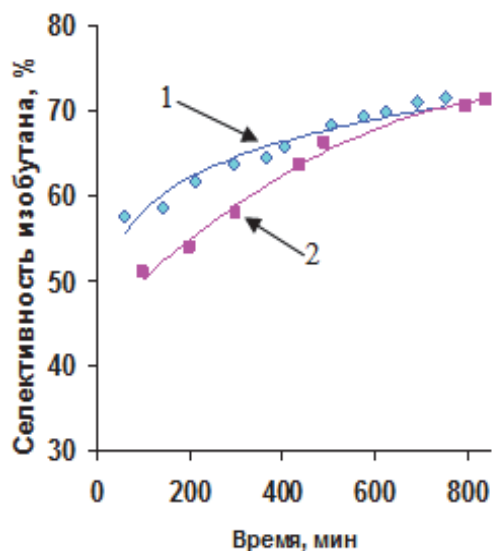
Результаты показывают, что в ходе работы катализатор теряет свою активность, при этом выход по пропилену растёт. Необходимо отметить, ход зависимостей активности и селективности свежего образца практически полностью воспроизводится после регенерации.

На следующем этапе была изучена активность катализатора  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$  для процесса дегидрирования изобутана в присутствии  $\text{CO}_2$  (Исходная смесь имела следующий состав:  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 15:30:65$ ). Основные результаты представлены на рисунках 3 и 4.

Результаты показывают, что в ходе работы катализатор теряет свою активность, при этом выход по изобутену растёт, как и в случае дегидрирования пропана. Несмотря на то, что ход зависимости селективности по изобутену после регенерации меняется (рис.4), видно, что спустя 600–700 мин работы показатели выравниваются.



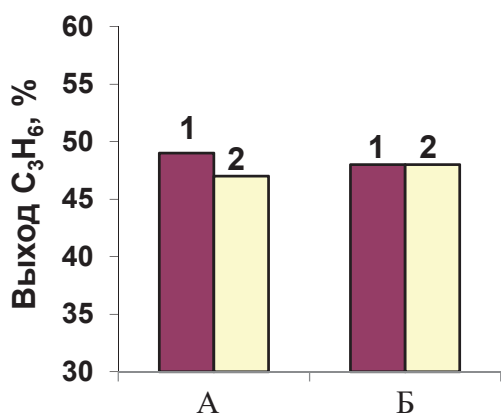
**Рисунок 3 – Зависимость конверсии изобутана от времени работы катализатора  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$ :**  
1 – свежий катализатор;  
2 – после регенерации



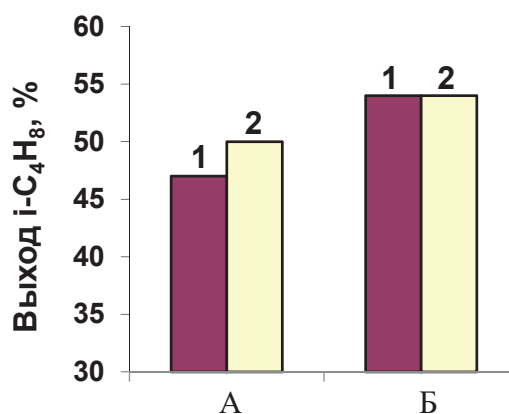
**Рисунок 4 – Зависимость селективности про изобутену от времени работы катализатора  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{PA}(10)\text{Ca}/\text{KCKГ}$ :**  
1 – свежий катализатор;  
2 – после регенерации

На гистограмме, представленной на рисунке 5 и 6, приведено сравнение выхода пропилена и изобутена на свежем и регенерированном образцах через 10 часов от начала работы модифицированного кальцием и немодифицированного образца  $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ .

В ходе исследований было показано, что введение модифицирующих добавок кальция в оксидно-хромовый катализатор на основе силикагеля приводит к стабилизации их работы в дегидрировании в присутствии  $\text{CO}_2$  как пропана, так и изобутана.



**Рисунок 5 – Гистограмма сравнения выхода пропилена после 600 минут работы модифицированного и немодифицированного катализаторов;**  
 А – Cr(3%)O<sub>x</sub>/КСКГ;  
 Б – Cr(3%)O<sub>x</sub>/РА(10)Са/КСКГ;  
 1 – свежий катализатор;  
 2 – после регенерации



**Рисунок 6 – Гистограмма сравнения выхода изобутана после 600 минут работы модифицированного и немодифицированного катализаторов;**  
 А – Cr(3%)O<sub>x</sub>/КСКГ;  
 Б – Cr(3%)O<sub>x</sub>/РА(10)Са/КСКГ;  
 1 – свежий катализатор;  
 2 – после регенерации

В последнем случае также наблюдается рост выхода целевого продукта. Полученный эффект может быть связан с тем, что введенный модификатор препятствует диффузии и агломерации оксидно-хромовой фазы на поверхности носителя при высокой температуре проведения процесса [1, 2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А.Агафонов, Н.А.Гайдай, А.Л.Лapidус. Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 2. С. 381–388.
2. Ю.А.Агафонов, Н.А.Гайдай, А.Л.Лapidус. Кинетика и катализ. 2018. Т.59. №6. С.704–714

УДК: 66.023.23

**Жагфаров Ф.Г., Гайдукова Д.Д.**  
 (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина)

### **ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТИВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ В ПРОЦЕССЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОЛУЧЕНИЯ МТБЭ**

Развитие отечественной нефтегазовой сферы как никогда актуально, особенно в период затруднений поставок зарубежных технологий. Модернизация производства в первую очередь связана