

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

Узкий ЭПР сигнал характерен ионам Cr^{5+} , который имеет спин $s=1/2$. Широкий ЭПР сигнал относится к ионам Cr^{3+} , обладающим высокоспиновым парамагнетизмом с набором узких линий поглощения, лежащих в разных полях. Отношение $(\Delta H_{\text{ш}})^2/(\Delta H_{\text{л}})^2$ составляет ~ 600 , что свидетельствует о превалировании Cr(III) в составе катализатора.

Результаты РФА показывают, что в $5\% \text{Cr/SiO}_2$ катализаторе присутствуют структурные элементы SiO_2 (рентгенаморфное с ближним порядком $\sim 4,0 \text{ нм}$) 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 ≤ 14 часов 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 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 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 $\text{C}_2\text{-C}_4$ олефинов, $\text{C}_4\text{-C}_5$ алканов и метана. В составе $\text{C}_2\text{-C}_4$ олефинов в течение длительного испытания $5\% \text{Cr/SiO}_2$ 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 $>\text{C-C}<$ связи, а этан частично подвергается превращению, вероятно, с образованием этилена.

Проведены длительные испытания $5\% \text{Cr/SiO}_2$ нанокатализатора при переработке СНГ ($T_{\text{опт}}=600^\circ\text{C}$, $V_{\text{об}}=600 \text{ ч}^{-1}$) 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 ($\tau=2\text{-}3 \text{ ч}$), в дальнейшем идет спад активности нанокатализатора в результате зауглероживания его поверхности продуктами глубокого крекинга углеводородов. В отсутствие паров воды выход $\text{C}_2\text{-C}_4$ 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 $5\% \text{Cr/SiO}_2$ нанокатализаторе при варьировании скорости подачи сырья от 600 до 1000 ч^{-1} ($P_{\text{H}_2\text{O}}=150 \text{ мм рт.ст.}$, $t_{\text{оп}}=600^\circ\text{C}$).

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

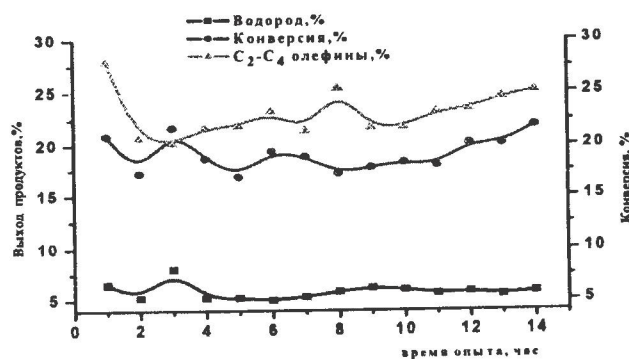


Рис.2. Длительные испытания $5\% \text{Cr/SiO}_2$ нанокатализатора при превращении СНГ, обогащенного пропаном ($t_{\text{оп}}=600^\circ\text{C}$, $V_{\text{об}}=600 \text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=150 \text{ мм рт.ст.}$)