

С. Р. Егорова, Г. Э. Бекмухамедов, А. Н. Катаев,
А. А. Ламберов

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ C₃-C₅-ПАРАФИНОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, оксид хрома (III).

Изучена пористая структура, состояние активного компонента и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана микросферического алюмохромового катализатора при модифицировании SiO₂. При введении 1.0-4.5 мас.% оксида кремния увеличивается активность и селективность катализатора в дегидрировании изобутана в результате формирования большего числа поверхностных кластеров оксида хрома (III) с меньшей энергией электронных d-d-переходов в ионе Cr(III)_{oct}.

Keywords: catalyst, dehydrogenation, chromium (III) oxide.

Transformation of porous structure, nature of supported chromium species, as well as isobutane dehydrogenation characteristic of microspherical chromia-alumina catalyst under modification by SiO₂ were studied. Catalyst activity and selectivity increases during the modification by 1.0-4.5 wt% SiO₂ as a result of formation of more number of surface Cr₂O₃ clusters. Thus, clusters are characterized by lower d-d-transition energy in Cr(III)_{oct}-ion.

Введение

Катализаторы с кислородными соединениями хрома в качестве активного компонента имеют большое промышленное значение и находят широкое применение в процессах органического синтеза. Например, микросферические алюмохромовые катализаторы по объемам потребления занимают лидирующее положение в нефтехимической отрасли Российской Федерации [1].

Непрерывно растущий спрос на низшие олефины, а также увеличение стоимости природных энергоносителей требует создания высокоактивных, селективных и термически устойчивых катализаторов, позволяющих увеличить производительность и эффективность работы установок дегидрирования. В работе [2] показано, что поверхностные кислородные соединения хрома взаимодействуют с Al₂O₃ сильнее, чем с SiO₂. Следовательно, путем создания на поверхности алюмооксидного носителя покрытых оксидом кремния участков, на которых кислородные соединения хрома будут закрепляться в меньшей степени, чем на поверхности чистого оксида алюминия. При этом открытые участки поверхности алюмооксидного носителя будут центрами накопления хрома, что обеспечит формирование оптимального для процесса дегидрирования парафинов количества и степени агломерации аморфного оксида хрома (III).

В данной работе представлены результаты исследования трансформаций в микросферическом алюмохромовом катализаторе дегидрирования низших парафинов при его обработке в интервале 800-1100°C, а также при введении SiO₂ и последующей термической обработке.

Экспериментальная часть

Для синтеза катализатора использовали монофазный бемитный носитель, полученный по технологии последовательных термической и гидротермальной обработок тригидроксида алюминия в промышленных условиях [3]. Катализатор готовили пропиткой носителя по методике, описанной в [3]. Со-

держание Cr₂O₃ в катализаторе – 9.1 мас.%, K₂O – 0.9 мас.%.

Термическую обработку катализатора проводили в муфельной печи, нагревая со скоростью 4°C/мин в атмосфере воздуха до 800-1100°C и затем выдерживая при заданной температуре в течение 1 ч.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получены на дифрактометре ДРОН-2 с использованием длинноволнового излучения CuK_α с графитовым монохроматором. Диапазон углов 2θ составлял от 5 до 95 град.

Для измерения удельной поверхности (S_{уд}) и объема пор (V_п) использовали анализатор ASAP 2400 фирмы Micromeritics (США). Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы по методу Баррета-Джойнера-Хайленда.

Концентрацию шестивалентного хрома в катализаторе определяли методом иодометрического титрования.

УФ-Вид-спектры диффузного отражения были получены на спектрофотометре V-650 (Япония, "Jasco"), соединенным с интегрирующей сферой ISV-722 (Япония, "Jasco"). В качестве стандарта использовали пластину из BaSO₄. Спектры фиксировали в диапазоне 200-800 нм (12 500-50 000 см⁻¹) со спектральным разрешением 2 нм. УФ-Вид-спектры образцов катализатора и оксида хрома были разложены на Гауссовы компоненты для определения положения и интенсивности максимумов полос поглощения

Рамановские спектры были получены на дисперсионном микроспектрофотометре комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR (США, Thermo Fisher Scientific). Для возбуждения использован лазер с длиной волны 532 нм. Спектры фиксировали в диапазоне сдвигов 100-1100 см⁻¹ со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Каждый спектр получали усреднением 10 экспозиций по 10 секунд каждая.

Спектры электронно-парамагнитного резонанса снимали при температуре -196°C на ЭПР-

радиоспектрометре типа РЭ-1306 (СКБ Аналитического приборостроения, г. Смоленск) с рабочей частотой 9.37 ГГц, частотой модуляции 100 кГц и амплитудой 0,5 мТл. Для калибровки диапазонов развертки спектрометра использовали свободный радикал дифенилпикрилгидразил (ДФПГ).

Испытания катализаторов проводили в реакции дегидрирования изобутана в лабораторной установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором в псевдооживленном слое. Состав изобутановой фракции и контактного газа контролировали методом газовой хроматографии на приборе "НИТАСНИ G-3000" (Япония) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Plot 19091-K-15. Содержание H_2 , CH_4 , CO определяли на хроматографе Цвет-500 (Россия) с детектором по теплопроводности, используя колонку с NaX. По результатам хроматографического анализа рассчитывали: конверсию изобутана по формуле, скорость образования изобутилена по формуле, скорость образования C_1 - C_3 -углеводородов по формуле.

1) активность A была рассчитана по формуле:

$$A = \frac{C_{i-C_4H_8}^{конт.газ} - C_{i-C_4H_8}^{сырье}}{C_{i-C_4H_{10}}^{сырье}} \cdot 100\%, \% \quad (1)$$

1) селективность C была рассчитана по формуле:

$$C = \frac{C_{i-C_4H_8}^{конт.газ} - C_{i-C_4H_8}^{сырье}}{C_{i-C_4H_{10}}^{сырье} - C_{i-C_4H_{10}}^{конт.газ}} \cdot 100\%, \% \quad (2)$$

где $C_{i-C_4H_8}^{конт.газ}$ – концентрация изобутилена в контактном газе, мас.%; $C_{i-C_4H_8}^{сырье}$ – концентрация изобутилена в сырье; $C_{i-C_4H_{10}}^{сырье}$ – концентрация изобутана в сырье, мас.%; $C_{i-C_4H_{10}}^{конт.газ}$ – концентрация изобутана в контактном газе, мас.%.
РЕЗУЛЬТАТЫ
Текстурный анализ

Удельная поверхность при введении оксида кремния уменьшается, причем наиболее снижение соответствует 1.0 и 2.5 мас.% SiO_2 – до 60 и 67 m^2/g соответственно. С возрастанием концентрации SiO_2 до 4.5 мас.% удельная поверхность увеличивается до 72-74 m^2/g . В результате модифицирования 2.5-4.5 мас.% оксида кремния наблюдается увеличение объема пор диаметром 10-30 нм на 0.04 cm^3/g , а также уменьшение объема пор диаметром менее 10 нм на 0.03 cm^3/g (табл. 1).

Таблица 1 – Текстурные характеристики катализаторов с различным содержанием SiO_2

C(SiO_2), мас.%	$S_{уд.}$, m^2/g	V_p , cm^3/g	Распределение объема пор по диаметрам (D_p), cm^3/g		
			<10 нм	10-30 нм	>30 нм
0	77	0.21	0.11	0.08	0.03
2.5	67	0.22	0.08	0.12	0.03
4.5	74	0.22	0.08	0.12	0.03

Химический анализ

В окисленных формах алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов присутствуют соединения Cr(III) и Cr(VI). Кислородные соединения Cr(VI) входят в состав распределенных на поверхности носителя хроматов алюминия и калия, а также остаточного оксида хрома (VI) [4]. С увеличением концентрации SiO_2 отмечается уменьшение содержания Cr(VI) (табл. 2).

Каталитические испытания

В результате введения в катализатор 1.0-4.5 мас.% SiO_2 активность катализатора повышается с 46.4 до 47.9-48.4 %. Также возрастает селективность с 87.0 до 88.7-89.0.

Таблица 2 – Содержание Cr(VI), каталитические свойства и энергия электронного перехода в ионе $Cr(III)_{oct}$ в образцах с различным содержанием SiO_2

C(SiO_2), мас.%	Cr(VI), мас.%	A, %	C, %	$E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})$, cm^{-1}
0	2.47	46.4	87.0	17 450
1.0	1.89	47.9	89.0	17 040
2.5	1.86	48.1	89.8	16 980
4.5	1.62	48.4	88.7	16 840

Диффузионная отражательная спектроскопия

УФ-Вид-спектры алюмохромовых катализаторов содержат полосы поглощения при $\sim 16\,900\,cm^{-1}$, $\sim 21\,750$ и $\sim 27\,300\,cm^{-1}$, а также плечо в области $\sim 31\,000 - 45\,000\,cm^{-1}$ (рис. 1). Полосы при $\sim 16\,900$ и $\sim 21\,750\,cm^{-1}$ соответствуют d-d-переходам электрона в ионе $Cr(III)_{oct}$ на поверхности катализатора [2,4,5]. Сигнал при $\sim 27\,300\,cm^{-1}$ и плечо в области $\sim 31\,000 - 45\,000\,cm^{-1}$ обусловлены переносом заряда $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ в моно- и полихроматах [2,4-6].

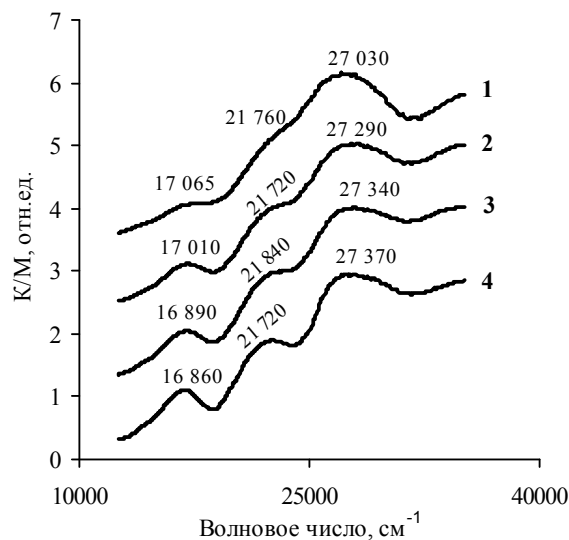


Рис. 1 – УФ-Вид-спектры диффузного отражения алюмохромовых катализаторов с различным содержанием SiO_2 , мас. %: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 2.5; 4 – 4.5

С увеличением содержания SiO_2 полоса при $\sim 27\,300\text{ см}^{-1}$ смещается в коротковолновую область, увеличивается интенсивность сигнала при $\sim 21\,750\text{ см}^{-1}$. Это может свидетельствовать о повышении степени олигомеризации соединений Cr(VI) в результате формирования полихроматов [5]. Возрастание интенсивности сигнала при $\sim 16\,900$ с увеличением содержания SiO_2 характеризует повышение поверхностной концентрации $\text{Cr(III)}_{\text{окт}}$ [6]. Уменьшение сигнала при $\sim 27\,300\text{ см}^{-1}$ с увеличением содержания SiO_2 (рис. 1, спектры 2-4) свидетельствует о снижении содержания Cr(VI) [5].

Рамановская спектроскопия

Раман-спектр обработанного при 800°C катализатора имеет сигналы при 906 , 943 , 564 и 386 см^{-1} (рис. 2, спектр 1). Линии при 906 и 943 см^{-1} обусловлены колебаниями связи Cr-O в гидратированных дихроматах [7], а при 564 и 386 см^{-1} – колебаниями связи $\text{Cr(III)}_{\text{окт}}\text{-O}$ в оксиде хрома (III) [4,7].

Введение $1.0\text{-}2.5\text{ мас.}\%$ оксида кремния сопровождается возрастанием интенсивности линии при $\sim 550\text{ см}^{-1}$, ослаблением полос при 905 и 948 см^{-1} и появлением характерных для дегидратированных полихроматов сигналов в области 611 , $850\text{-}900$ и 1000 см^{-1} [7] (рис. 2, спектры 2-3). С ростом концентрации SiO_2 до $4.5\text{ мас.}\%$ увеличивается интенсивность сигналов $\text{Cr(III)}_{\text{окт}}$ при 350 и 550 см^{-1} [8], уменьшаются сигналы хроматов в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ [4] (рис. 3, спектр 4).

ЭПР-спектроскопия

На ЭПР-спектрах всех образцов наблюдаются три сигнала (рис. 3). Симметричный γ -сигнал со значением g -фактора 1.97 и шириной $\Delta H=80\text{-}90\text{ Гс}$ соответствует стабилизированному на поверхности изолированным ионам Cr(V) [4,9-12]. Симметричный β -сигнал со значением $g=1.98$ и $\Delta H=350\text{-}400\text{ Гс}$ соответствует кластерам Cr_2O_3 малых размеров [4,9-12]. Асимметричный δ -сигнал в полях меньшей напряженности соответствует изолированным ионам хрома Cr(III) в искаженном октаэдрическом поле [4,9-12]. Данный сигнал является раздвоенным и имеет максимумы при $g=2.8\text{-}3.0$ и $4.0\text{-}4.2$ [12].

С возрастанием концентрации SiO_2 до $2.5\text{-}4.5\text{ мас.}\%$ происходит уменьшение интенсивности δ - и γ -сигналов, а также небольшое увеличение интенсивности β -сигнала (рис. 4).

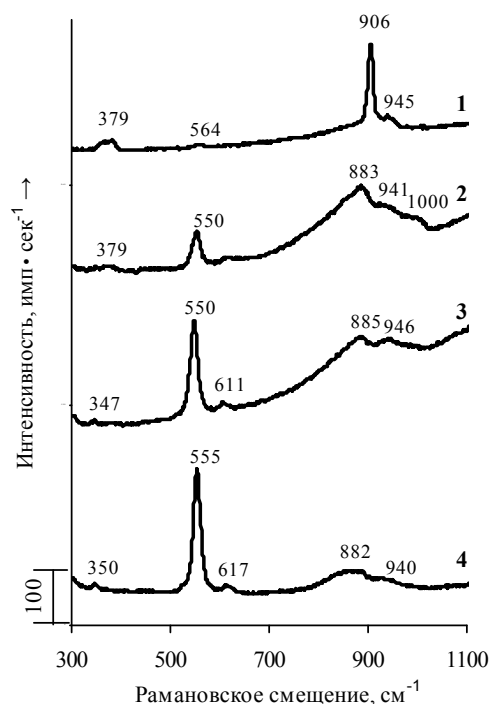


Рис. 2 – Рамановские спектры алюмохромового катализатора с различным содержанием SiO_2 , мас. %: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 2.5; 4 – 4.5

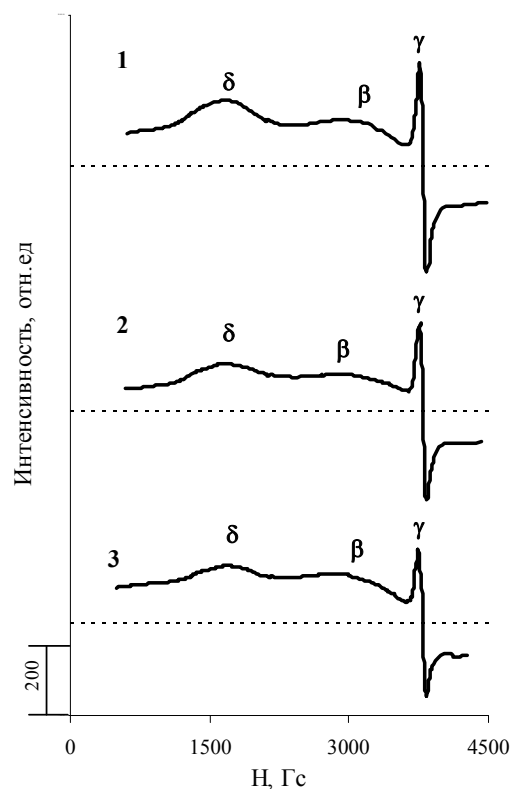


Рис. 3 – ЭПР-спектры алюмохромового катализатора с различным содержанием SiO_2 , мас. %: 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 4.5

Обсуждение

При введении $1.0\text{-}4.5\text{ мас.}\%$ SiO_2 увеличивается активность и селективность катализатора в реакции дегидрирования изобутана (табл. 2). Улучшение

каталитических свойств может быть объяснено увеличением концентрации оксида хрома (III), что подтверждается ростом интенсивности сигналов электронных d-d-переходов в Cr(III)_{oct} на УФ-Вид-спектрах (рис. 1, спектры 2-4) и колебаний связи Cr(III)_{oct} – O на Раман-спектре (рис. 2, спектры 2-4). Уменьшение δ-сигнала изолированных ионов Cr(III)_{oct} и усиление β-сигнала кластеров Cr₂O₃ на ЭПР-спектрах (рис. 3, спектры 2-3) с ростом концентрации SiO₂ свидетельствует о повышении степени агломерации поверхностных кислородных соединений хрома (III), что также может служить причиной увеличения активности модифицированных катализаторов. Снижение полос монохроматов и возрастание сигналов полихроматов на Раман-спектрах модифицированных образцов (рис. 2, спектры 2-4) свидетельствует об увеличении степени полимеризации частиц Cr(VI). Вероятно, при введении SiO₂ на поверхности алюмооксидного носителя формируются участки, покрытые соединениями кремния. Это может подтверждаться антибатной зависимостью S_{уд} и концентрации Cr(VI) от содержания SiO₂ (табл. 1,2). В работе [7] наблюдали увеличение содержания Cr(VI) с ростом удельной поверхности. В нашем случае, напротив, с увеличением концентрации SiO₂ с 1.0 до 4.5 мас.% и повышением S_{уд} с 60 до 74 м²/г концентрация Cr(VI) уменьшается. Вероятно, это обусловлено формированием большего количества покрытых оксидом кремния участков на поверхности носителя, с которыми кислородные соединения хрома взаимодействуют слабо [2] и поэтому образуется меньше Cr(VI) (табл. 2).

Образованию кластеров оксида хрома (III) больших размеров при введении SiO₂ также способствует пористая структура модифицированных катализаторов. При введении 2.5-4.5 мас.% оксида кремния формируется пористая система с меньшей долей пор диаметром менее 10 нм (табл. 1). В случае исходного катализатора развитая поверхность мелких пор (менее 10 нм) и многочисленные центры осаждения в них обуславливают бо́льшую концентрацию изолированных частиц Cr(III) и Cr(VI) на поверхности катализатора. При этом активные в реакции дегидрирования кластеры оксида хрома (III) формируются в меньшем количестве [4,5,12].

Еще одной причиной увеличения активности в реакции дегидрирования изобутана при модифицировании алюмохромового катализатора оксидом кремния является формирование оптимального энергетического состояния ионов Cr(III)_{oct} в кластерах Cr₂O₃. По данным УФ-Вид-спектроскопии определены параметры лигандного поля иона Cr(III)_{oct} в восстановленных катализаторах (табл. 2). При введении SiO₂ в количестве 1.0-4.5 мас.% энергия электронных переходов ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} в ионе Cr(III)_{oct} уменьшается. Согласно гетеролитическому механизму процесса дегидрирования парафинов [13], при адсорбции углеводорода его электронная пара занимает свободную d_{z²}-орбиталь иона Cr(III), которая в случае модифицирования обладает меньшей энергией, в результате чего ожидается большее взаимодействие между ио-

ном Cr(III) и адсорбированным углеводородом. На второй стадии гетеролитического механизма реакции дегидрирования происходит перенос электрона с иона Cr(III) на разрыхляющую орбиталь C-H-связи в молекуле углеводорода с последующим образованием иона H⁺ и двойной связи в молекуле углеводорода [13]. В модифицированных оксидом кремния образцах этот перенос электрона должен быть также облегчен вследствие меньшей энергии возбужденного состояния ⁴T_{2g} в ионе Cr(III)_{oct} (табл. 2).

Причиной увеличения селективности катализатора при введении SiO₂ является образование дополнительного количества кластеров Cr₂O₃, а также уменьшение поверхностной кислотности в результате формирования покрытых SiO₂ участков, не имеющих льюисовских кислотных центров [14].

Заключение

Выполнено модифицирование алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов. Путем введения оксида кремния в количестве 1.0-4.5 мас.% удалось повысить активность и селективность катализаторов. Изучена трансформация структуры активного компонента при введении оксида кремния: установлено, что в результате модифицирования на поверхности катализатора формируется большее количество кластеров оксида хрома (III), имеющих меньшую энергию электронных переходов в ионе Cr(III)_{oct}.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

1. Обзор рынка промышленных катализаторов в России Отчет ООО "Исследовательская группа "ИНФОМАЙН". Москва, 2008. 267 с.
2. В.М. Weckhuysen, В. Schoofs, R.A.Schoonheydt, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (11), 2117-2120 (1997)
3. С.Р. Егорова, А.Н. Катаев, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов, Р.Р. Гильмуллин, О.Н.Нестеров, *Катализ в промышленности*, **6**, 48-60 (2009)
4. В.М. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.*, **96**, 3327-3349 (1996)
5. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, *Journal of catalysis*, **158**, 236-250 (1996)
6. В.М. Weckhuysen, An.A. Verberckmoes, A.R. De Baets, R.A.Schoonheydt, *Journal of Catalysis*, **166**, 160-171 (1997)
7. L.R. Mentastay, O.F. Gorriz, L.E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 396-404 (1999)
8. J. Mougín, T. Le Bihan, G. Lucazeau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 553-563 (2001)
9. В.А. Швец, В.Б. Казанский, *Кинетика и катализ*, Т. VII, вып. 4, 712-718 (1966)
10. О.Н. Нестеров, С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А. Ламберов, X.X. Гильманов, *Вестник Казанского Технологического университета*, **9**, 33-40 (2011)
11. О.Н. Нестеров, С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А. Ламберов, X.X. Гильманов, *Вестник Казанского Технологического университета*, **9**, 45-50 (2011)
12. R.L. Puurunen, В.М. Weckhuysen, *Journal of Catalysis*, **210**, 418-430 (2002)
13. И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, *Журнал неорганической химии*, Т. **35**, **5**, 1347-1352 (1996)
14. Е.А. Паукштис, *Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе*. Наука, Новосибирск, 1992. 255 с.