

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 Al_2O_3 сильнее, чем с SiO_2 . 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 $800\text{--}1100^\circ\text{C}$, а также при введении SiO_2 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]. Содержание Cr_2O_3 в катализаторе – 9.1 мас.%, K_2O – 0.9 мас.%. Термическую обработку катализатора проводили в муфельной печи, нагревая со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха до $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ и затем выдерживая при заданной температуре в течение 1 ч. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получены на дифрактометре ДРОН-2 с использованием длинноволнового излучения $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором. Диапазон углов 2θ составлял от 5 до 95° . Для измерения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и объема пор ($V_{\text{п}}$) 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 BaSO_4 . Спектры фиксировали в диапазоне $200\text{--}800\text{ нм}$ ($12\,500\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$) 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°С 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 псевдоожигенном слое. Состав изобутановой фракции и контактного газа контролировали методом газовой хроматографии на приборе "HITACHI G-3000" (Япония) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Plot 19091-K-15. Содержание H₂, CH₄, 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 C₁-C₃-углеводородов по формуле. 1) активность А была рассчитана по формуле: , % (1) 1) селективность С была рассчитана по формуле: , % (2) где C_i-C₄H₈конт.газ. – концентрация изобутилена в контактном газе, мас.%; C_i-C₄H₈сырье – концентрация изобутилена в сырье; C_i-C₄H₁₀сырье – концентрация изобутана в сырье, мас.%; C_i-C₄H₁₀конт.газ – концентрация изобутана в контактном газе, мас.%. РЕЗУЛЬТАТЫ Текстуальный анализ Удельная поверхность при введении оксида кремния уменьшается, причем наибольшее снижение соответствует 1.0 и 2.5 мас.% SiO₂ – до 60 и 67 м²/г соответственно. С возрастанием концентрации SiO₂ до 4.5 мас.% удельная поверхность увеличивается до 72-74 м²/г. В результате модифицирования 2.5-4.5 мас.% оксида кремния наблюдается увеличение объема пор диаметром 10-30 нм на 0.04 см³/г, а также уменьшение объема пор диаметром менее 10 нм на 0.03 см³/г (табл. 1). Таблица 1 – Текстуальные характеристики катализаторов с различным содержанием SiO₂ C(SiO₂), мас.% Суд, м²/г Vп, см³/г Распределение объема пор по диаметрам (Dп), см³/г 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

$\text{C(SiO}_2\text{)}$, мас. %	Cr(VI) , мас. %	A	% C	% E	$(4A_2g \rightarrow 4T_2g)$, см ⁻¹	λ , нм	E , эВ
0	2.47	46.4	87.0	17	450	1.0	1.89
1.0	1.89	47.9	89.0	17	040	2.5	1.86
2.5	1.86	48.1	89.8	16	980	4.5	1.62
4.5	1.62	48.4	88.7	16	840		

Диффузионная отражательная спектроскопия УФ-Вид-спектры алюмохромовых катализаторов содержат полосы поглощения при $\sim 16\,900$ см⁻¹, $\sim 21\,750$ и $\sim 27\,300$ см⁻¹, а также плечо в области $\sim 31\,000 - 45\,000$ см⁻¹ (рис. 1). Полосы при $\sim 16\,900$ и $\sim 21\,750$ см⁻¹ соответствуют d-d-переходам электрона в ионе Cr(III)oct на поверхности катализатора [2,4,5]. Сигнал при $\sim 27\,300$ см⁻¹ и плечо в области $\sim 31\,000 - 45\,000$ см⁻¹ обусловлены переносом заряда $1A_1g \rightarrow 1T_2g$ в монои 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 $\sim 27\,300$ см⁻¹ смещается в коротковолновую область, увеличивается интенсивность сигнала при $\sim 21\,750$ 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 Cr(III)oct [6]. Уменьшение сигнала при $\sim 27\,300$ 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 Cr(III)oct-O в оксиде хрома (III) [4,7]. Введение 1.0-2.5 мас.% оксида кремния сопровождается возрастанием интенсивности линии при ~ 550 см⁻¹, ослаблением полос при 905 и 948 см⁻¹ и появлением характерных для дегидратированных полихроматов сигналов в области 611, 850-900 и 1000 см⁻¹ [7] (рис. 2, спектры 2-3). С ростом концентрации SiO_2 до 4.5 мас.% увеличивается интенсивность сигналов Cr(III)oct при 350 и 550 см⁻¹ [8], уменьшаются сигналы хроматов в области 800-1000 см⁻¹ [4] (рис. 3, спектр 4).

ЭПР-спектроскопия На ЭПР-спектрах всех образцов наблюдаются три сигнала (рис. 3). Симметричный g-сигнал со значением g-фактора 1,97 и шириной $\Delta H = 80-90$ Гс соответствует стабилизированным на поверхности изолированным ионам Cr(V) [4,9-12]. Симметричный b-сигнал со значением $g = 1.98$ и $\Delta H = 350-400$ Гс соответствует кластерам Cr_2O_3 малых размеров [4,9-12]. Асимметричный d-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 $g=2.8-3.0$ и $4.0-4.2$ [12]. С возрастанием концентрации SiO_2 до 2.5-4.5 мас.% происходит уменьшение интенсивности δ и g -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 1.0-4.5 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 d-сигнала изолированных ионов $Cr(III)_{oct}$ и усиление β -сигнала кластеров Cr_2O_3 на ЭПР-спектрах (рис. 3, спектры 2-3) с ростом концентрации SiO_2 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 SiO_2 на поверхности алюмооксидного носителя формируются участки, покрытые соединениями кремния. Это может подтверждаться антибатной зависимостью $S_{уд}$ и концентрации $Cr(VI)$ от содержания SiO_2 (табл. 1,2). В работе [7] наблюдали увеличение содержания $Cr(VI)$ с ростом удельной поверхности. В нашем случае, напротив, с увеличением концентрации SiO_2 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 SiO_2 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 Cr_2O_3 . По данным УФ-Вид-

спектроскопии определены параметры лигандного поля иона Cr(III)oct в восстановленных катализаторах (табл. 2). При введении SiO_2 в количестве 1.0-4.5 мас.% энергия электронных переходов $4A_2g \rightarrow 4T_2g$ в ионе Cr(III)oct уменьшается. Согласно гетеролитическому механизму процесса дегидрирования парафинов [13], при адсорбции углеводорода его электронная пара занимает свободную d_{z^2} -орбиталь иона Cr(III) , которая в случае модифицирования обладает меньшей энергией, в результате чего ожидается большее взаимодействие между ионом 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 SiO_2 является образование дополнительного количества кластеров Cr_2O_3 , а также уменьшение поверхностной кислотности в результате формирования покрытых SiO_2 участков, не имеющих люисовских кислотных центров [14].

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 .