

УДК 541.128+665.658.4+547.213

Влияние условий приготовления катализаторов $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ на их эффективность в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 *

Ю. А. Агафонов, Н. А. Гайдай, А. Л. Лангдус*

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
Факс: (499) 135 5303. E-mail: plassej@mail.ru

Методом осаждения приготовлено несколько серий оксидно-хромовых катализаторов, нанесенных на силикагель. Показано, что оптимизацией условий приготовления можно значительно повысить активность и стабильность катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Наиболее стабильные системы, с содержанием хрома < 3 мас.%, сохраняют свою первоначальную активность после длительных испытаний и регенераций. Нанесение активной фазы в несколько стадий позволяет повысить стабильность образцов с высоким содержанием хрома (7 мас.%). Обнаружено, что с ростом кислотности раствора нитрата хрома при приготовлении катализаторов (рН от 3 до 1) возрастает скорость их дезактивации в процессе работы. При снижении кислотности этого раствора (рН от 3 до 5) наблюдается повышение выхода пропилена при дегидрировании пропана. Методами термопрограммируемого восстановления, УФ-спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской дифракции установлено, что для катализаторов $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ характерна агломерация оксидно-хромовой фазы в ходе работы, сопровождающаяся снижением дисперсности и удельной активности. Степень агломерации возрастает с ростом содержания хрома.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование, пропан, оксидно-хромовые катализаторы, диоксид углерода.

Эффективная конверсия легких парафинов в олефины открывает широкие возможности для использования природного газа в химической промышленности.

Исследованиям оксидно-хромовых катализаторов дегидрирования парафинов, особенно систем, нанесенных на силикагели или иные силикаты, посвящено много работ^{1–12}. Достоинством подобных носителей является относительная устойчивость катализаторов к процессам полимеризации и коксоотложения. Тем не менее коксоотложение остается серьезной проблемой, которая делает необходимой частую регенерацию катализаторов. Одним из путей борьбы с коксообразованием может стать введение в реакционную смесь окисляющих его добавок. Показано^{1–12}, что диоксид углерода — эффективный компонент смеси, который взаимодействует с водородом, смещая равновесие дегидрирования в сторону образования олефинов. CO_2 также частично окисляет кокс и поверхность катализатора, значительно повышая работоспособность системы. В то же время катализаторы демонстрируют различную активность, стабильность и устойчивость к воздействию восстановительных условий, в которых протекает дегидрирование пропана. Поэтому представляло интерес определить влияние условий приготовления осажденных катализаторов

на их активность в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 и их физико-химические свойства. В процессе приготовления катализаторов можно выделить несколько стадий: а) подготовка носителя, б) подготовка водного раствора нитрата хрома, в) осаждение соли хрома, г) обработка воздушно-сухого образца. Каждая из стадий может оказывать существенное влияние на дисперсность и устойчивость активной фазы. В настоящей работе изучено влияние предварительного прокаливания носителя, рН раствора нитрата хрома при осаждении, длительности смешивания раствора и носителя на формирование активной поверхности. Кроме того, исследована возможность повышения стабильности активной фазы ее нанесением в несколько стадий (последовательным нанесением).

Экспериментальная часть

В качестве носителя использовали силикагель (КСКГ). Нитрат хрома осаждали на его поверхность из водного раствора этой соли. Содержание хрома изменяли от 1 до 7 мас.%. Каталитические эксперименты проводили в проточной установке при атмосферном давлении, температуре 600 °С и объемной скорости 200 ч⁻¹. Размер гранул катализатора составлял 0.25–0.5 мм. Во всех каталитических экспериментах использовали газовую смесь $\text{C}_3\text{H}_8-\text{CO}_2-\text{N}_2$ (15 : 30 : 55, об.%).

Приготовлено несколько серий образцов, различающихся условиями осаждения. Образцы серии А готовили

* К 80-летию Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

осаждением нитрата хрома на непрокаленный силикагель, продолжительность смешивания носителя с водным раствором нитрата хрома составляла 30 мин, после этого нанесенный нитрат хрома быстро разлагали нагреванием образцов в токе воздуха до 600 °С в течение 20 мин, далее прокаливали 5 ч при этой температуре. Образцы серии *B* готовили осаждением хрома на прокаленный силикагель (2 ч при 600 °С в токе воздуха), продолжительность смешивания с раствором нитрата хрома составляла 3 ч, далее нитрат быстро (20 мин) разлагали при нагревании образцов в токе воздуха до 600 °С, прокаливали, как и образцы серии *A*, 5 ч при 600 °С в токе воздуха. Методика приготовления образцов серии *C* аналогична методике получения образцов *B*, за исключением того, что на заключительном этапе нагревание образцов в токе воздуха проводили этапами по 100 °С каждый, начиная от ~20 °С. Между быстрыми этапами нагревания катализаторы обрабатывали 1 ч при каждой следующей температуре. При 600 °С образцы также прокаливали 5 ч. Катализаторы, приготовленные при разных рН раствора осаждения, готовили по методике *C*, кислотность раствора регулировали с помощью азотной кислоты (конц.) и раствора аммиака (10 об.%). Образцы, приготовленные ступенчатым нанесением, после каждого этапа нанесения прокаливали, а затем 2 ч восстанавливали в H_2 при 400 °С для предотвращения растворения уже нанесенной оксидно-хромовой фазы.

Поверхность катализаторов определяли методом БЭТ, и пористость измеряли на приборе «Micromeritics ASAP 2010». Образцы предварительно обрабатывали 2 ч в токе гелия при температуре 300 °С.

Рентгенографический анализ катализаторов выполняли на приборе «Philips PW 1850» (Co-K α -излучение, напряжение 40 кВ, сила тока 20 мА).

УФ-спектральные исследования диффузного отражения проводили на приборе «Perkin—Elmer Lambda 19» с интегрирующей сферой. В качестве образца сравнения использовали $BaSO_4$. Образцы предварительно 4 ч вакуумировали ($p = 10^{-3}$ Торр) при 300 °С.

Данные термoprogramмированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) получали на проточной установке, снабженной системой линейного нагрева образцов и соединенной с детектором по теплопроводности. Образцы предварительно обрабатывали 2 ч в токе гелия при 600 °С. Для проведения ТПВ использовали смесь H_2 — He (10 : 90, об.%), скорость подачи смеси 2 л·ч $^{-1}$, скорость нагревания 20 °С·мин $^{-1}$.

Перед физико-химическими экспериментами катализаторы прокаливали 5 ч в токе воздуха при 600 °С.

Обсуждение полученных результатов

Для всех образцов серий *A—C* были проведены длительные испытания каталитической активности с промежуточными регенерациями, чтобы можно было проследить изменение каталитических и физико-химических свойств катализаторов и выполнить их адекватное сравнение. Гистограмма выходов пропилена на разных этапах испытаний трех образцов разных серий с равным содержанием хрома (5 мас.%) в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 представлена на рисунке 1. Видно, что образцы серии *A* характеризуются низкой активностью, которая быстро снижается в условиях дегидрирования, причем необратимо теряется до 60% первоначальной активности. Образцы серии *B* более активны и стабильны,

хотя и теряют активность после длительной эксплуатации. Такой эффект наблюдается даже при низких содержаниях хрома (1 мас.%) на катализаторах серий *A* и *B*. Катализатор серии *C* не только отличается высокой активностью, но и сохраняет ее на высоком уровне даже после длительной эксплуатации и нескольких регенераций. Таким образом, изменения в методике приготовления от серии *A* к серии *B* (предварительное прокаливание силикагеля и увеличение продолжительности его смешивания с раствором нитрата хрома от 30 мин до 3 ч) значительно повысили активность и стабильность катализаторов в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 . Дальнейшее изменение методики (от серии *B* к серии *C*) привело к дополнительной стабилизации активной фазы. Повидимому, соблюдение режима разложения нанесенного нитрата хрома и следующего за ним прокаливания позволяет добиться более равномерного нанесения активной фазы.

Данные, полученные методом БЭТ для силикагеля и нанесенных катализаторов серии *B*, представлены в таблице 1. Видно, что увеличение содержания хрома в катализаторе $CrO_x/KCKG$ от 1 до 5 мас.% не приводит к существенным изменениям площади поверхности и объема пор. Только при содержании хрома 7% наблюдается заметное снижение этих параметров.

Приготовление катализаторов по методике *C* позволило получить наиболее стабильные системы. Зависимости конверсии и выхода пропилена, полученные на свежих катализаторах этой серии, приведены на рисунке 2. Для всех изученных катализаторов первоначальная активность оксидно-хромовых катализаторов дегидрирования пропана в присутствии CO_2 уменьшается в ходе работы. Сравнительно быстрое падение активности в первые 3—5 ч связано главным образом со снижением доли продуктов крекинга и коксообразования, при этом селективность и даже

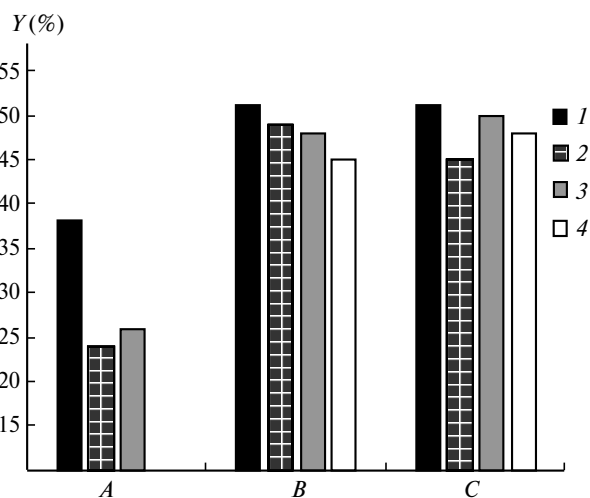


Рис. 1. Выход пропилена (Y) при дегидрировании пропана на катализаторах серий *A—C* с содержанием хрома 5 мас.%: максимальный (1), после работы в течение 10 ч (2), после работы в течение 30 ч и регенерации (3), после работы в течение 90 ч и регенерации (4).

Таблица 1. Характеристики поверхности и пористости силикагеля и оксидно-хромовых катализаторов серии В на его основе

Образец	Удельная поверхность /м ² ·г ⁻¹	Объем пор /см ³ ·г ⁻¹	Средний диаметр пор/Å
SiO ₂ (KSKG)	346	0.934	108
Cr(1 мас. %)/SiO ₂	314	0.858	109
Cr(2 мас. %)/SiO ₂	312	0.848	108
Cr(3 мас. %)/SiO ₂	310	0.842	109
Cr(5 мас. %)/SiO ₂	307	0.825	107
Cr(7 мас. %)/SiO ₂	272	0.766	108

выход по пропилену растет, проходя через максимум (см. рис. 2, *b*).

На примере образцов серии С с содержанием хрома 2 и 5 мас. % (рис. 3) рассмотрим, как менялся характер их работы на разных этапах (от регенерации до регенерации). Видно, что максимум выхода пропилена, наблюдаемый в первых четырех—пяти циклах работы катализаторов, исчезает к седьмому циклу и кривые с максимумом уступают место монотонно-нисходящим кривым. Это свидетельствует о том, что в ходе работы активная поверхность меняется так, что

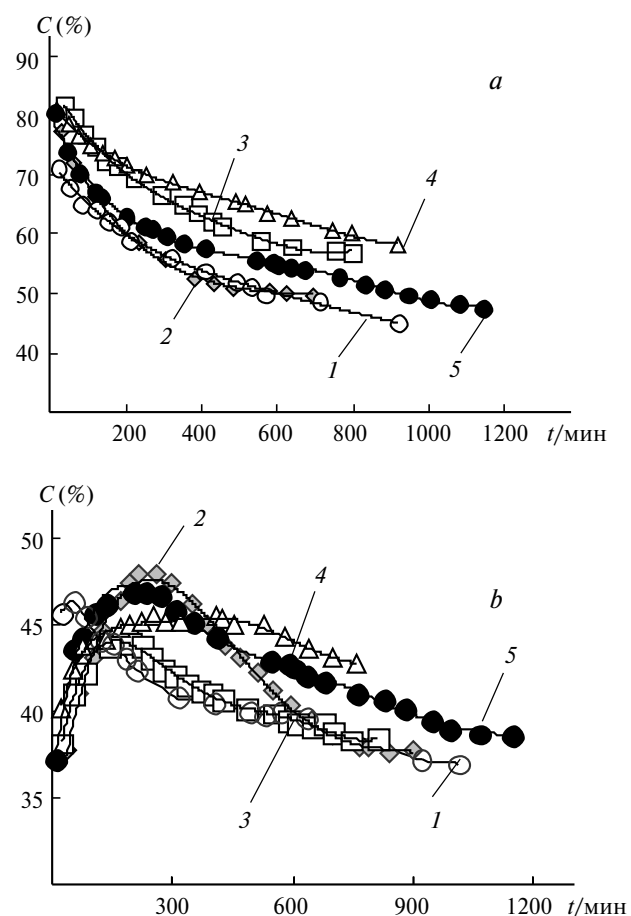


Рис. 2. Зависимости конверсии пропана (*C*) (*a*) и выхода пропилена (*Y*) (*b*) от продолжительности дегидрирования на свежих оксидно-хромовых катализаторах серии С с содержанием хрома 1 (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4) и 7 мас. % (5).

даже реокисленные образцы не проявляют прежней высокой активности в реакциях коксообразования и крекинга, о которых мы упоминали ранее. В то же время выход по пропилену после работы в течение 100 ч и регенерации восстанавливался на прежнем уровне для катализаторов с содержанием хрома 1 и 2 мас. %, при этом все катализаторы, за исключением Cr(7%)O_x/KSKG, продолжали работать с высокими выходами после длительной работы и многочисленных реактиваций. Начальный выход пропилена для катализаторов, содержащих 1—5 мас. % хрома, после первой регенерации возрастает, что свидетельствует о разработке активной поверхности.

Итак, методика формирования поверхности оксидно-хромовых катализаторов оказывает сильное влияние на их активность и стабильность в дегидрировании пропана.

Для того чтобы оценить свойства активной поверхности оксидно-хромовых катализаторов и их изменения в ходе работы, можно привлечь данные, полученные методами ТПВ-Н₂, УФ-спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской дифракции.

На рисунке 4 представлены рентгенограммы свежих (1) и отработавших 40 ч (2) катализаторов серии С с содержанием хрома 1, 3 и 7 мас. %. Видно, что для этих катализаторов характерен широкий пик при ~23° (2θ), который является характеристичным для

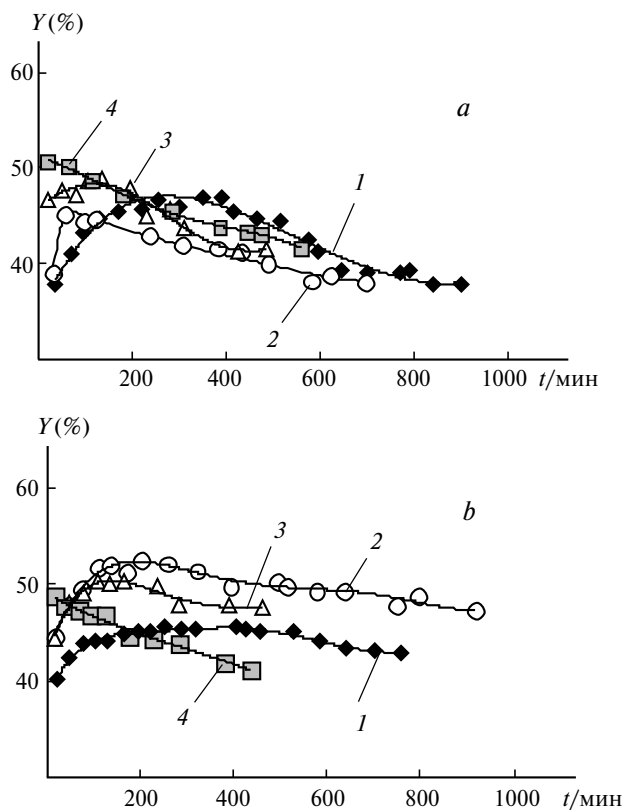


Рис. 3. Зависимости выхода пропилена (*Y*) от продолжительности дегидрирования на катализаторах серии С с содержанием хрома 2 (*a*) и 5 мас. % (*b*): свежий (1), после работы в течение 40 ч и регенерации (2), после четвертой регенерации (~60 ч работы) (3), после седьмой регенерации (~90 ч работы) (4).

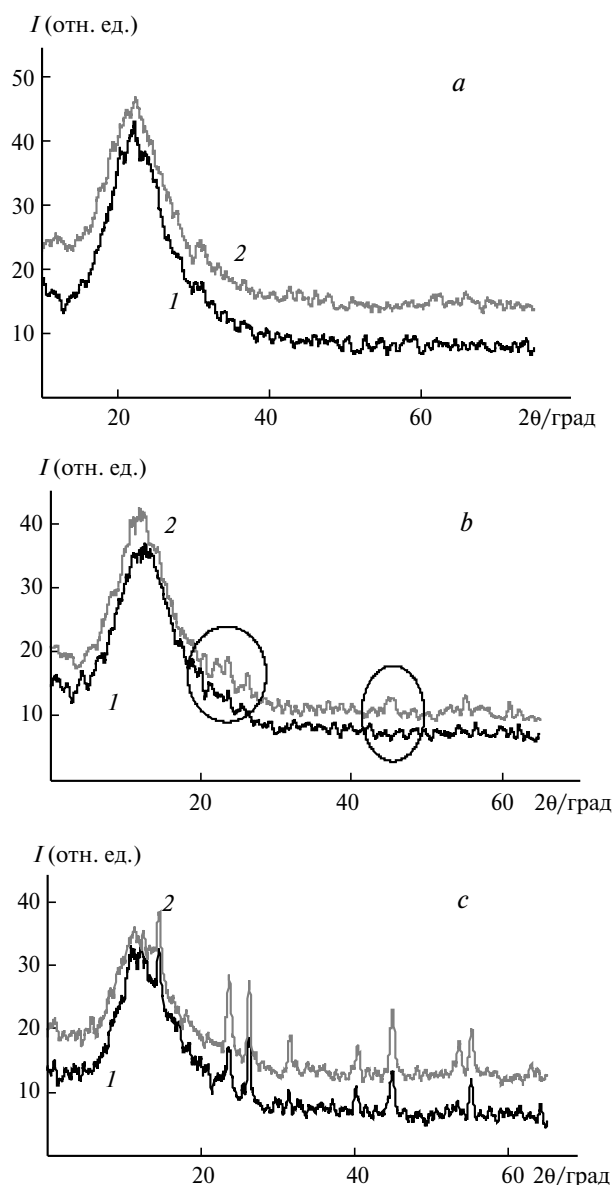


Рис. 4. Рентгенограммы свежих (1) и отработавших 40 ч (2) прокаленных оксидно-хромовых катализаторов серии С с содержанием хрома 1 (а), 3 (б) и 7 мас. % (с).

аморфных форм SiO_2 .¹³ Кроме того, на рентгенограмме катализатора с содержанием хрома 7 мас. % фиксируются пики при $2\theta \sim 24.6, 33.6, 41.6, 50.3, 54.9, 63.5, 65.2$ и 73.05° , которые согласно базе данных JCPDS (№ 84-1616) относятся к кристаллической фазе $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. При этом на отработавшем образце интенсивность некоторых пиков кристаллической фазы выше, чем на свежем. Кроме того, на отработавшем образце $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{КСКГ}$ частично проявляются пики кристаллов Cr_2O_3 . Вероятно, в процессе работы кристалличность образцов возрастает.

Таким образом, методом осаждения могут быть приготовлены дисперсные оксидно-хромовые системы, которые нанесены на силикагель и не содержат агломератов оксидов хрома, фиксируемых с помощью рентгеновской дифракции. Кроме того, кристалличность оксидно-хромовой фазы катализаторов в ходе

работы возрастает, что свидетельствует о ее агломерации. Крупные кристаллы оксидов хрома на поверхности катализаторов представляют собой главным образом $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Степень агломерации оксидно-хромовой фазы можно оценить с помощью ТПВ, позволяющего определить количество доступных для взаимодействия с водородом окисленных ионов хрома, дать оценку их степени окисления и определить восстанавливаемость. В серии С методом ТПВ- H_2 были исследованы свежие образцы и катализаторы, отработавшие 40 ч и затем регенерированные (табл. 2). Полученные данные показывают, что для всех образцов кривые поглощения водорода содержат один ясно выраженный пик в интервале температур $435\text{--}470^\circ\text{C}$, что указывает на высокую однородность нанесенной активной фазы. Для всех катализаторов характерно значительное падение удельного поглощения водорода после многочасовой работы, с ростом содержания хрома различие между свежим и отработанным образцами возрастает.

Рассмотрим зависимость удельного поглощения H_2 на атом хрома от содержания хрома и сопоставим температуры максимумов поглощения для катализаторов серии С (рис. 5). Видно, что с ростом содержания хрома удельное поглощение водорода снижается,

Таблица 2. Удельное поглощение водорода по данным ТПВ- H_2 катализаторов серии С с различным содержанием хрома (1—7 мас. %)

Катализатор	Поглощение $\text{H}_2/\text{ммоль} \cdot (\text{г кат.})^{-1}$				
	7	5	3	2	1
Свежий	0.68	0.64	0.57	0.51	0.36
После работы в течение 40 ч	0.21	0.25	0.24	0.31	0.25

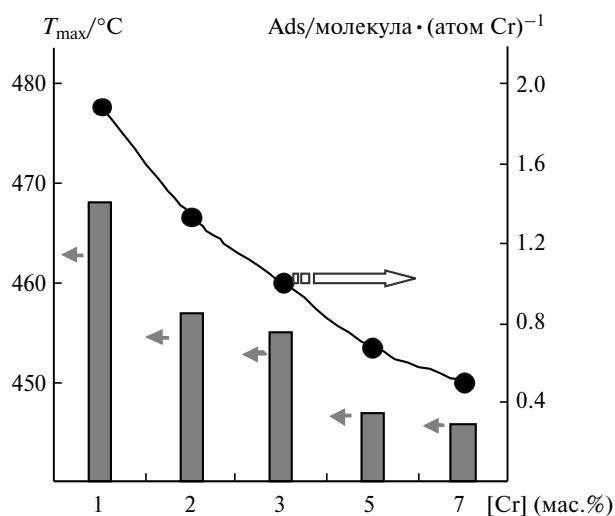


Рис. 5. Диаграмма сравнения температуры максимумов поглощения H_2 при ТПВ (T_{max}) и величины удельного поглощения H_2 на 1 атом хрома (Ads) для свежих катализаторов серии С.

что указывает на снижение доступности ионов хрома для взаимодействия с кислородом при кальцинации. Причиной этого, вероятно, является перемещение части ионов хрома отработанного образца внутрь агломератов Cr_2O_3 , образующихся во время работы катализаторов. При этом снижается температура максимума поглощения водорода. Последнее свидетельствует о том, что с ростом содержания хрома не только снижается его дисперсность, но и появляются оксидно-хромовые частицы, которые легче восстанавливаются. Такие частицы, вероятно, частично потеряли связи с носителем, что облегчает их диффузию по поверхности носителя и делает их источником образования крупных агломератов. Авторы одной из работ² по изучению системы $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ утверждают, что этот пик поглощения водорода при $\sim 450^\circ\text{C}$ можно отнести к переходу $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, а переходу $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ должен соответствовать пик при $\sim 352^\circ\text{C}$, который они наблюдали уже при содержании хрома 3.4 мас.% и интенсивность которого возрастает с ростом содержания хрома. Мы не обнаружили этого пика поглощения водорода даже при содержании хрома 7 мас.%. Авторы другой работы³ на основе анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пришли к выводу, что пик ТПВ- H_2 при $\sim 450^\circ\text{C}$ отражает переход $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, поскольку основными ионами хрома на поверхности образца $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ с содержанием хрома 5 мас.% являются Cr^{6+} и Cr^{3+} . Действительно, для катализаторов серии А при содержании хрома 5 мас.% были обнаружены два малых пика при температурах 357 и 497 $^\circ\text{C}$. Появление таких пиков, вероятно, связано с присутствием на поверхности значительно различающихся по размеру и структуре оксидно-хромовых частиц, что свидетельствует о сильной неоднородности нанесения активной фазы. Другие переходы степени окисления хрома, вероятно, происходят быстро и не выражаются отдельными пиками на кривых поглощения водорода.

Появление агломератов в ходе работы можно зафиксировать с помощью УФ-спектроскопии диффузного отражения. На рисунке 6 представлены результаты этих исследований, полученные для свежих прокаленных и регенерированных в кислороде после многочасовой работы образцов. На спектрах, помимо характеристических полос хроматов (при 22000, 28000 и 38000 cm^{-1}), присутствует полоса при 16500 cm^{-1} , которая в случае оксидно-хромовых систем приписывается d—d-переходам трехзарядного хрома в решетке α -оксида хрома^{14,15}. Появление такой полосы на окисленном в кислороде при 600 $^\circ\text{C}$ образце свидетельствует о наличии трудноокисляемых частиц α -оксида хрома, наиболее вероятно, крупных агломератов. В спектре свежего образца $\text{Cr}(5\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$ (см. рис. 6, а) эта полоса присутствует. После работы относительная интенсивность полосы при 16500 cm^{-1} в спектре этого образца заметно возрастает (см. рис. 6, б). Указанная полоса регистрируется и в спектре образца $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$ после работы и регенерации. Появление трудноокисляемых частиц для образцов

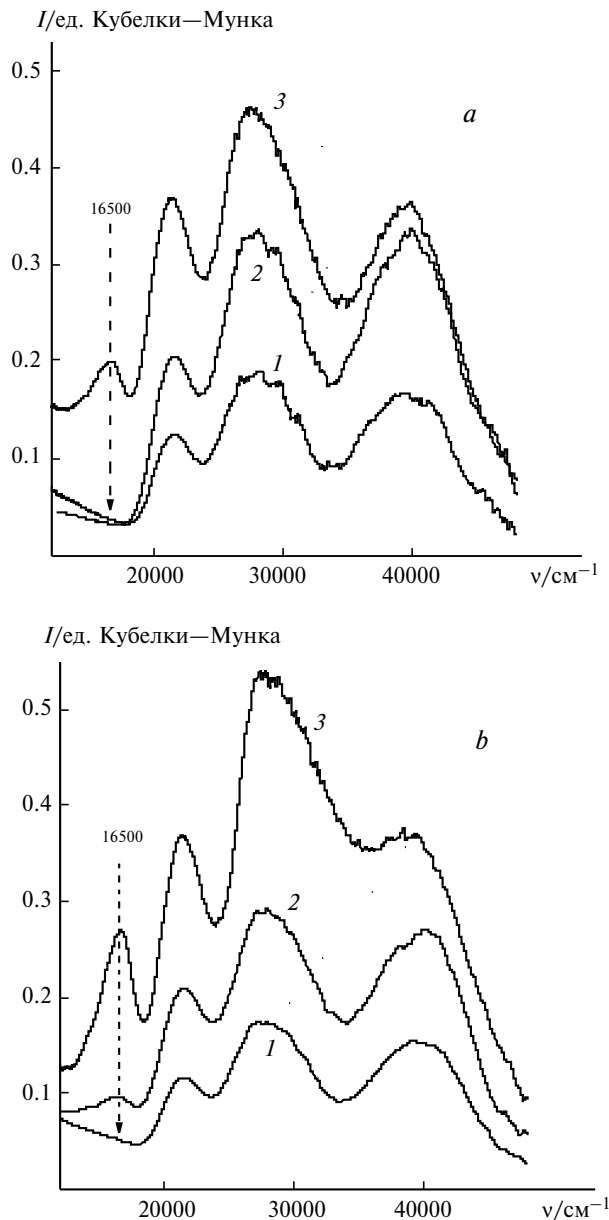


Рис. 6. УФ-спектры диффузного отражения свежих (а) и отработанных (б) катализаторов серии С с содержанием хрома 1 (1), 3 (2) и 5 мас.% (3).

серии В наблюдается уже на свежих образцах с содержанием хрома $>1\%$.

Таким образом, приведенные результаты подтверждают предположение об агломерации оксидно-хромовой фазы, результатом которой является образование и укрупнение частиц кристаллической фазы Cr_2O_3 , при этом ионы, находящиеся внутри агломератов, недоступны для взаимодействий с компонентами газовой фазы.

Рассмотрим также влияние рН водного раствора нитрата хрома, из которого осаждается соль на поверхность КСКГ. Гистограмма выходов пропилена на разных этапах работы свежих катализаторов с содержанием хрома 1%, приготовленных при разной кислотности раствора осаждения, приведена на ри-

сунке 7. Видно, что с ростом кислотности этого раствора сильно возрастает скорость дезактивации в процессе работы, вероятно, за счет коксоотложения, поскольку активность всех образцов полностью восстанавливается после регенерации. Этот эффект, видимо, связан с ростом количества центров адсорбции олефинов и/или их полимеризации. Катализаторы $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ известны своей активностью в реакциях полимеризации олефинов¹⁶. Считается, что высокую активность в полимеризации проявляют активные центры, включающие ионы хрома в степени окисления +2. Вероятно, кислая среда раствора осаждения способствует формированию на поверхности носителя оксидно-хромовых частиц, в которых хром легче восстанавливается до низких степеней окисления (ниже +3) в процессе дегидрирования. Это приводит к появлению большего количества центров прочной адсорбции олефинов, что в условиях дегидрирования обуславливает их полимеризацию и дальнейшее коксообразование.

При увеличении pH до 5 обнаруживается некоторый рост активности катализатора, вероятно, вследствие снижения поверхностной концентрации сильных центров адсорбции олефинов и/или более прочного и дисперсного нанесения активной фазы. Дальнейшее повышение pH ограничено образованием осадка гидроксида хрома. Такой способ управления свойствами активной поверхности открывает возможности исследования природы и свойств активных центров оксидно-хромовых катализаторов.

На следующем этапе была изменена методика приготовления катализаторов с целью повышения дисперсности и равномерности нанесения активной фазы. Для этого активную фазу наносили в несколько этапов. Рассмотрим результаты на примере двух систем: $\text{Cr}(1 + 1 + 0.5\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ (содержание Cr 2.5 мас.%) и $\text{Cr}(4 + 3\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ (содержание Cr 7 мас.%). Первый катализатор был приготовлен в три этапа, второй — в два. Кривые изменения кон-

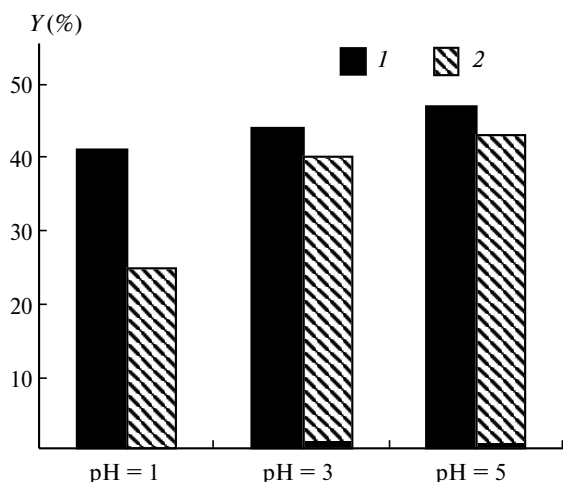


Рис. 7. Выход пропилена (Y) при дегидрировании пропана на образцах с содержанием хрома 1 мас.%, приготовленных при различном pH раствора осаждения, после работы в течение 30 (1) и 300 мин (2).

версий на разных этапах работы этих катализаторов представлены на рисунке 8. Видно, что оба катализатора ведут себя достаточно стабильно и практически полностью восстанавливают активность после двух регенераций. Результаты, полученные для катализатора $\text{Cr}(1 + 1 + 0.5\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$, вполне ожидаемы, поскольку образец $\text{Cr}(2.5\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$, приготовленный в одну стадию, работал достаточно стабильно. Отметим, что стабильность работы катализатора $\text{Cr}(4 + 3\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ заметно выше, чем активность катализатора $\text{Cr}(7\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$, приготовленного в одну стадию. На гистограммах (рис. 9) приведены выходы олефинов для катализаторов с содержанием хрома 2.5 и 7 мас.%. Видно, что обе системы, приготовленные ступенчатым нанесением, работают стабильно и через 60 ч по выходу пропилена их активность полностью восстанавливается. Результаты ТПВ- H_2 для катализатора $\text{Cr}(4 + 3\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$, отработавшего 40 ч и регенерированного, показывают, что удельное поглощение водорода составляет $0.32 \text{ ммоль} \cdot (\text{г кат.})^{-1}$, т.е. значительно больше, чем для образца $\text{Cr}(7\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ ($0.21 \text{ ммоль} \cdot (\text{г кат.})^{-1}$). В серии последовательного нанесения были приготовлены и протестированы на каталитическую активность системы с содержанием хрома от 1 до 7 мас.%, но значительный положительный эффект роста стабильности обнаружен только для катализаторов, со-

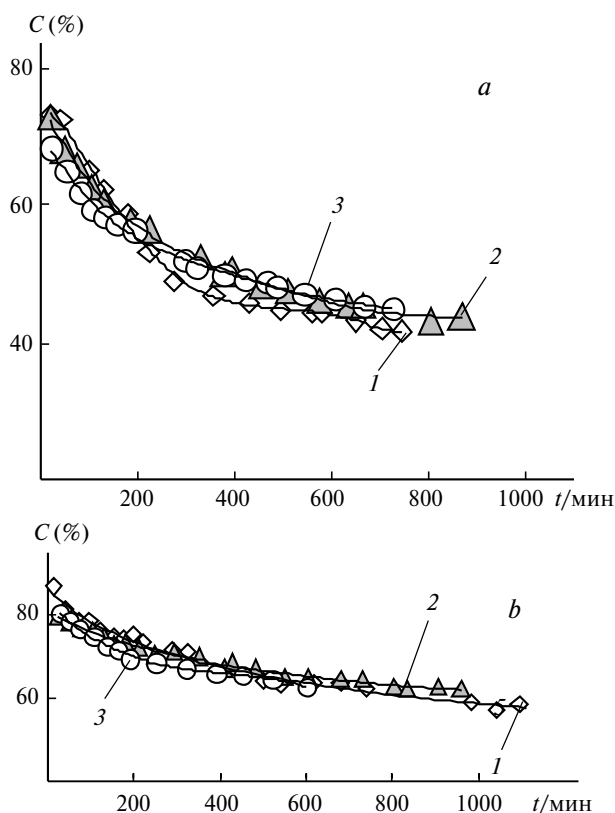


Рис. 8. Зависимости конверсии пропана (C) от продолжительности дегидрирования на образцах, приготовленных ступенчатым нанесением, с содержанием хрома 2.5 (а) и 7 мас.% (b): для свежих образцов (1), после второй регенерации (~30 ч работы) (2), после третьей регенерации (~60 ч работы) (3).

державших 7 мас.% хрома. Вероятно, ступенчатое нанесение активной фазы при больших содержаниях хрома (>5 мас.%) в катализаторах приводит к более прочному закреплению оксидно-хромовых частиц на поверхности силикагеля, чем при одностадийном осаждении.

Очевидно, что оксидно-хромовые структуры, формирующиеся на поверхности силикагеля, могут иметь различное строение и образовывать моно-, би- и поличастицы. Определить наличие таких частиц удается с помощью УФ-спектроскопии^{14,15}. Полихроматы могут иметь линейное, плоское и объемное строение. Падение активности происходит в результате образования именно объемных частиц и их укрупнения. Восстановленные агломераты Cr_2O_3 очень стабильны к окислению, даже при 600 °С в токе кислорода, что и позволяет легко фиксировать их наличие по зеленому окрашиванию гранул. Очевидно, что ионы, недоступные для взаимодействия с кислородом и нахо-

дящиеся внутри агломератов, недоступны и для взаимодействия с пропаном из газовой фазы при проведении дегидрирования. Согласно данным литературы¹⁵ моночастицы оксидов хрома доминируют на поверхности систем $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ при содержании хрома <1 мас.%. При более высоком содержании хрома поверхностные оксидно-хромовые формы представлены главным образом полихроматами и крупными частицами Cr_2O_3 . Поличастицы на поверхности могут быть представлены в виде поликислоты (схема 1, А), которая при восстановлении в условиях дегидрирования агломерируется, превращаясь в кристаллы Cr_2O_3 (см. схему 1, В). Гидроксильный покров катализаторов обычно не рассматривается как важный элемент оксидно-хромовых систем, хотя многие исследователи указывают на то, что именно кислотность гидроксильных групп играет важную роль в дегидрировании легких парафинов^{17–19}.

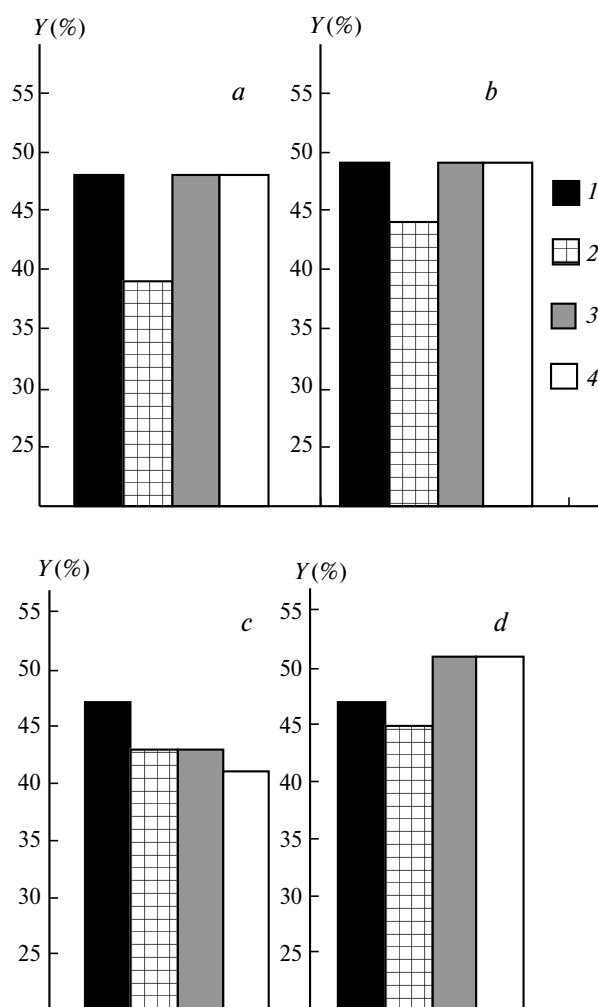
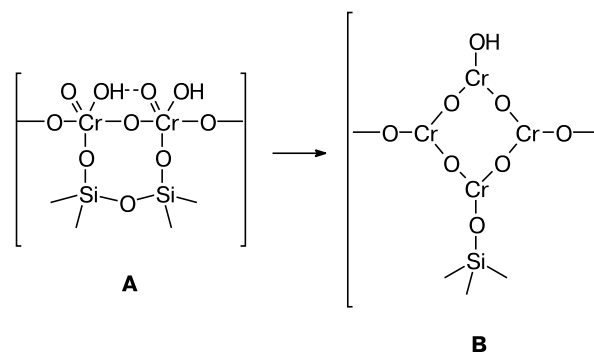


Рис. 9. Диаграммы сравнения выходов пропилена (Y) на оксидно-хромовых катализаторах с содержанием хрома 2.5 (a, b) и 7 мас.% (c, d), приготовленных в одну стадию (a, c) и ступенчатым нанесением (b, d): максимальный выход (1), после работы в течение 10 ч (2), после работы в течение 30 ч и регенерации (3) и после работы в течение 60 ч и регенерации (4).

Схема 1



Таким образом, в настоящей работе мы показали, что прокаливание силикагеля, низкая кислотность раствора нитрата хрома при осаждении и ступенчатый режим прокаливания катализатора после осаждения оказывают положительное влияние на активность и стабильность катализаторов в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 . В ходе длительных испытаний с промежуточными регенерациями обнаружено, что падение активности в процессе работы происходит в результате как коксоотложения, так и агломерации оксидно-хромовой фазы. Методами рентгеновской дифракции и УФ-спектроскопии диффузного отражения показано, что Cr_2O_3 является основой крупных агломератов, которые не окисляются даже при длительной обработке в кислороде при 600 °С. Методом ТПВ- H_2 установлено снижение удельного поглощения водорода катализаторами как с ростом содержания хрома, так и после длительной работы и регенерации на всех катализаторах при содержании хрома от 1 до 7 мас.%. Вероятно, агломерации в процессе работы подвержены все катализаторы, но проявляется она в разной степени, в зависимости от содержания хрома. Действительно, образцы с низким содержанием хрома (1 и 2 мас.%), оксидно-хромовая фаза которых согласно данным ТПВ- H_2 менее других агломерируется в процессе работы, не те-

ряют своей начальной активности в дегидрировании пропана даже после работы в течение 100 ч. Кроме того, нанесение активной фазы в несколько этапов может увеличивать стабильность работы катализаторов с содержанием хрома 7 мас.%, которая также проявляется в росте устойчивости катализаторов к агломерации.

Несмотря на то, что системы $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ в качестве катализаторов дегидрирования легких парафинов изучают уже много лет, созданы работающие катализаторы и изданы подробные обзоры, возможности для их изучения и оптимизации далеко не исчерпаны, даже применительно к катализаторам осаждения. Многие вопросы требуют подробных исследований, а некоторые — пересмотра с учетом современных возможностей. Об этом свидетельствует и большое количество появляющихся каждый год публикаций.

Выражаем благодарность М. А. Ботавиной, Д. Мартре (Туринский университет, Италия) и К. Тенчеву (Институт катализа Белорусской академии наук) за предоставленное оборудование и помощь в проведении физико-химических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-91581АСП-а и № 10-03-01107-а) и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук (программа № 1).

Список литературы

1. M. A. Botavina, G. Martra, Yu. A. Agafonov, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, D. V. Trushin, S. Coluccia, A. L. Lapidus, *Appl. Catal. A: General*, 2008, **347**, 126.
2. A. Hakuli, M. E. Harlin, L. B. Backman, O. I. Krause, *J. Catal.*, 1999, **184**, 349.
3. S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, *Appl. Catal. A.*, 2000, **196**, 1.
4. X. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, *Catal. Lett.*, 2002, **83**, 19.
5. B. Liu, Y. Fang, M. J. Terano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **219**, 165.
6. H. Yang, S. Liu, L. Xu, S. Xie, Q. Wang, L. Lin, *Studies Surf. Sci. Catal.*, 2004, **147**, 697.
7. I. Takahara, W.-C. Chang, N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today*, 1998, **45**, 55.
8. M. Kocon, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Catal. Lett.*, 2005, **101**, 53.
9. X. Ge, H. Zou, J. Wang, J. Shen, *Reaction Kinet. Catal. Lett.*, 2005, **85**, 253.
10. P. Michorczyk, J. Ogonowski, P. Kustrowski, L. Chmielarz, *Appl. Catal. A: General*, 2008, **349**, 62.
11. M. S. Kumar, N. Hammer, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen, J. C. Walmsley, G. Oye, *J. Catal.*, 2009, **261**, 116.
12. G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He, C. T. Au, *Appl. Catal. A: General*, 2009, **355**, 192.
13. P. P. C. Sartoratto, K. L. Caiado, R. C. Pedroza, S. W. da Silva, P. C. Morais, *J. Alloys Compd.*, 2007, **434–435**, 650.
14. B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 3327.
15. E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 115.
16. B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, 1999, **51**, 2, 215.
17. B. Y. Jibril, *Appl. Catal. A: General*, 2004, **264**, 193.
18. E. Rombi, M. G. Cutrufello, V. Solinas, S. De Rossi, G. Ferraris, A. Pistone, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **251**, 255.
19. А. Л. Лapidус, Ю. А. Агафонов, Н. А. Гайдай, Д. В. Трушин, Н. В. Некрасов, *Химия твердого топлива*, 2012, 22.

Поступила в редакцию 11 ноября 2013;
после доработки — 13 февраля 2014