

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ НА ХРОМ- И ГАЛЛИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2018 г. Ю. А. Агафонов¹, *, Н. А. Гайдай¹, А. Л. Лapidус¹

¹ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991, Россия

*E-mail: plassej@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

Изучены каталитические и физико-химические свойства нанесенных на силикагели GaO_x/SiO₂ и CrO_x/SiO₂ – катализаторов дегидрирования пропана – с применением стационарных и нестационарных (метод отклика) методов, ТПВ-H₂, ТПД-NH₃, УФ-спектроскопии, а также исследовано влияние CO₂ на протекание процесса дегидрирования. Показано, что сравнительно низкая кислотность силикагелей препятствует интенсивному коксоотложению и оказывает позитивное воздействие на стабильность работы катализаторов. В то же время кислые гидроксилы этих носителей играют важную роль при формировании дисперсной активной поверхности. Именно недостаточная дисперсность активной фазы в случае катализаторов GaO_x/SiO₂ является одной из причин низкой удельной активности этих систем. Обнаружено, что появление и рост каталитической активности с повышением температуры сопровождается образованием восстановленных форм окиси галлия, доля которых в условиях дегидрирования (600°C) ограничена. Установлено, что CO₂ затрудняет адсорбцию пропана на поверхности катализаторов, снижая его конверсию, и в то же время препятствует адсорбции пропилена и его дальнейшему превращению в кокс. В случае хромовых систем рост выхода пропилена и стабильности работы за счет окисления кокса и водорода при введении CO₂ превалирует над негативным эффектом. Для галлиевых катализаторов это отрицательное действие выражено сильнее, что приводит к снижению выхода пропилена.

Ключевые слова: дегидрирование, пропан, хром, галлий, катализаторы, диоксид углерода

DOI: 10.1134/S0453881118060011

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические системы на основе хрома, наряду с платиносодержащими, являются основными промышленными катализаторами дегидрирования легких парафинов [1]. Реализованные в промышленности CrO_x/Al₂O₃ отличаются высоким коксоотложением в ходе работы [2], что снижает их активность и вызывает необходимость использования схем циклической регенерации. Альтернативой оксиду алюминия могут быть различные силикатные носители, обладающие низкой кислотностью, развитой поверхностью и пористостью, например, аморфные силикагели [3, 4] или мезопористые материалы с регулярной структурой (MCM, SBA, MSU и др.) [5–9]. Интенсивно изучаемые хромовые катализаторы на их основе демонстрируют высокие показатели активности и стабильности. Другое направление повышения эффективности дегидрирования легких парафинов – проведение процесса в присутствии окисляющих добавок, выводящих водород из реакции и удаляющих кокс. Применение CO₂ в

качестве такой добавки позволяет избежать протекания реакций глубокого окисления, которые наблюдаются при введении O₂, а также эффективно утилизировать этот парниковый газ [1]. Исследования влияния диоксида углерода на ход реакции дегидрирования парафинов C₂–C₄ на оксиднохромовых катализаторах являются перспективными направлениями развития этих процессов, поскольку показали позитивное действие CO₂ как на активность, так и на выход олефинов [3–9]. Применительно к дегидрированию парафинов галлиевые катализаторы изучаются сравнительно недавно. Эти системы менее активны, однако характеризуются высокой селективностью и стабильностью [1, 10–13], что может быть очень важно при их промышленной реализации. Несмотря на многочисленность исследований, остается много неосвещенных вопросов, которые касаются базовых, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств катализаторов и носителей, механизмов протекающих реакций. Нигде подробно не была рассмотрена кис-

лотность систем $\text{GaO}_x/\text{SiO}_2$ и $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, хотя кислотные центры, особенно центры Льюиса, представляют собой места прочной адсорбции олефинов, провоцирующие их дальнейшую полимеризацию и коксоотложение. Мало освещены свойства активной поверхности и носителя в условиях дегидрирования (при высокой температуре и в восстановительной среде), практически отсутствуют работы, в которых проведено сравнение адсорбционных характеристик компонентов реакционной системы при дегидрировании пропана в присутствии CO_2 на оксиднохромовых и оксидногаллиевых катализаторах. Применение нестационарного метода отклика в настоящей работе позволило провести такое сравнение, анализируя релаксации системы по H_2 , CO и C_3H_6 на введение CO_2 при дегидрировании пропана. Наряду с этим были рассмотрены каталитические свойства Ga- и Cr-содержащих систем при длительной эксплуатации, кислотные и окислительно-восстановительные свойства катализаторов и носителей, их взаимосвязь и роль в процессе дегидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом осаждения из водных растворов азотнокислых солей хрома или галлия. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ с удельной поверхностью по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), равной 330–360 м²/г, силикагель для хроматографии Silica (Acros CAS7631-86-9) с $S_{\text{БЭТ}} = 480\text{--}550$ м²/г и, для сравнения, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (А-64) с $S_{\text{БЭТ}} = 196$ м²/г. Оксидно-хромовые катализаторы содержали 1.0, 2.0, 3.0 и 5.0 мас. % хрома. Содержание галлия изменяли в пределах 2.0–60 мас. %. При проведении всех испытаний образцы катализаторов предварительно обрабатывали в токе кислорода при 600°C в течение 8 ч. Активность катализаторов изучали в проточной установке при атмосферном давлении, температуре 600°C и объемной скорости 200 ч⁻¹, используя смесь следующего состава (об. %): C_3H_8 (15), CO_2 (30), N_2 (55). Были проведены серии длительных опытов: 3–4 цикла по 600–800 мин. Продукты реакции анализировали хроматографически на приборе ЛХМ-8МД (“Хроматограф”, СССР) с двумя колонками (молекулярные сита 5А (H_2 , N_2 , CH_4 , CO) и Рогарак-Q (CO_2 , углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_3$, H_2O)).

Адсорбционные характеристики компонентов реакционной системы получали с применением нестационарного метода отклика. Опыты проводили в проточной установке, содержащей 3 независимые линии. Начальные парциальные давления пропана и диоксида углерода изменяли в пре-

делах 0.125–0.33 и 0.30–0.75 атм соответственно. Реактор был соединен с время-пролетным масс-спектрометром МСХ-6 (СССР), что позволяло анализировать реакционную смесь непосредственно в ходе сравнительно быстрых релаксационных процессов. Условия осуществления процесса обеспечивали его протекание в режиме дифференциального реактора. Релаксационные кривые получали при резком изменении концентрации исходных веществ, в основном, при 600°C. Адсорбционные и десорбционные исследования компонентов реакционной системы и опыты по взаимному вытеснению пропилена и диоксида углерода также были проведены при 200°C. В ходе экспериментов измеряли следующие массовые числа: 2 (водород), 15 (метан), 18 (вода), 28 (оксид углерода), 29 (пропан), 41 (пропилен), 44 (диоксид углерода). Катализаторы содержали 1.0% хрома и 10.0% галлия. В каждом опыте меряли массовое число только одного вещества с периодичностью 1 с, поэтому релаксационные кривые в указанном на рисунках масштабе времени практически непрерывны.

УФ-спектральные исследования диффузного рассеяния проводили на приборе Lambda19 (“Perkin-Elmer”, США) с интегрированной сферой. В качестве образца сравнения использовали BaSO_4 . Для обработки газами и вакуумирования катализаторов при разных температурах применяли стеклянную установку, снабженную кварцевой кюветой с оптическим окном из кварца, в которую помещали анализируемые образцы.

Данные ТПВ- H_2 и ТПД- NH_3 получали на проточной установке, снабженной системой линейного нагрева образцов и детектором по теплопроводности. Перед ТПВ-измерениями образцы обрабатывали в токе гелия при 300°C в течение 2 ч. Для ТПВ- H_2 использовали смесь H_2 : $\text{Ar} = 10$: 90 (об. %), скорость подачи смеси составляла 2 л/ч, скорость нагревания – 20°C/мин. Образующуюся воду вымораживали перед входом на детектор. Перед проведением ТПД- NH_3 навески катализаторов обрабатывали в токе H_2 или He в течение 1 ч, после чего проводили адсорбцию аммиака из смеси с азотом ($[\text{NH}_3] = 15$ об. %) при комнатной температуре и последующую отдувку при температурах 50, 120, 150 или 210°C в течение 1 ч. ТПД- NH_3 осуществляли в поток гелия (2 л/ч) со скоростью нагрева 15°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительная оценка работы нанесенных хром- и галлийсодержащих катализаторов с близкими молярными содержаниями Cr и Ga в реак-

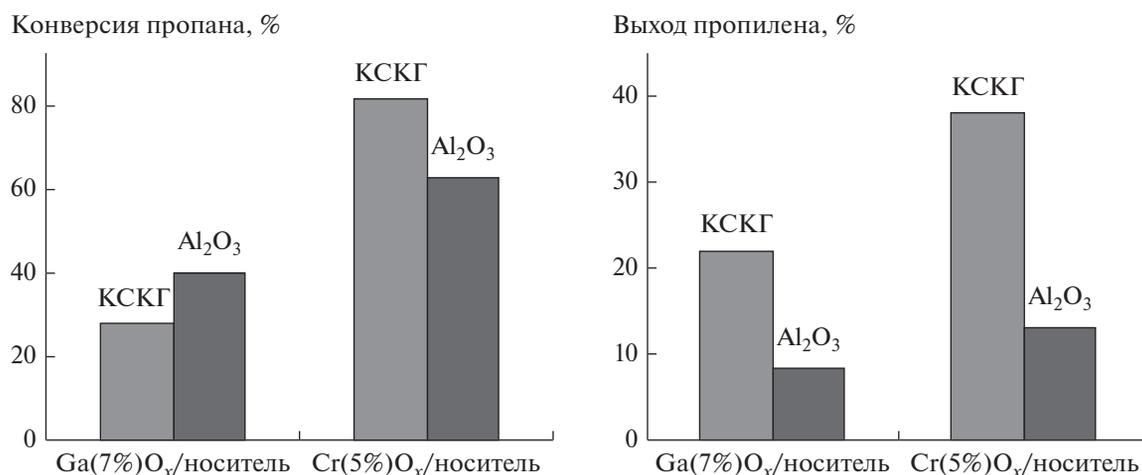


Рис. 1. Сравнение активности Cr- и Ga-содержащих катализаторов на разных носителях через 300 мин работы.

ции дегидрирования пропана приведена на рис. 1. Кислотность носителей по данным ТПД-NH₃ для КСКГ составила 18–22 ммоль NH₃/100 г, а для γ -Al₂O₃, который используется для приготовления промышленных катализаторов дегидрирования легких парафинов, была равна 70–80 ммоль NH₃/100 г.

Согласно проведенным исследованиям, через 300 мин работы катализаторов основные процессы, связанные с изменениями активной поверхности, заканчиваются. Результаты показали, что более кислый оксид алюминия провоцирует активное коксоотложение, снижая выход пропилена. Высокая начальная активность катализаторов (~90% для CrO_x/ γ -Al₂O₃ и ~70% для GaO_x/ γ -Al₂O₃) через пять часов сильно падает. Большая по сравнению с GaO_x/КСКГ активность GaO_x/ γ -Al₂O₃ указывает, вероятно, на более дисперсное нанесение активной фазы в случае γ -Al₂O₃. Для Cr- и Ga-содержащих образцов преимущество инертных силикатных носителей очевидно, поскольку их использование позволяет существенно увеличить время непрерывной работы катализаторов с сохранением высоких выходов олефинов.

На рис. 2а приведены зависимости конверсии пропана от времени работы на свежих катализаторах CrO_x/КСКГ, в состав которых входит 1.0, 2.0 и 3.0 мас. % хрома. Видно, что активность катализаторов возрастает с повышением содержания хрома, при этом для всех образцов характерно падение активности в ходе работы. Начальная активность и характер ее изменения на катализаторах с 1.0 и 2.0 мас. % хрома в двух следующих циклах, проведенных после регенераций, схожи, что говорит об относительной стабильности активной поверхности этих образцов. Катализатор,

содержащий 3.0 мас. % хрома, ведет себя иначе: его активность во втором и третьем цикле заметно меньше, чем на свежем образце (различия достигают 10%). Анализируя зависимости выхода пропилена от времени работы образцов (рис. 3) можно отметить, что при содержаниях хрома 2–3 мас. % на кривых имеются максимумы, связанные, очевидно, с изменениями свойств активной поверхности, которые определяются, главным образом, восстановлением оксидно-хромовой фазы (от Cr⁶⁺ до Cr³⁺ и Cr²⁺) и активным коксоотложением в начальный момент. По-видимому, при низких концентрациях хрома этот процесс протекает очень быстро, а с увеличением количества хрома в образце восстанавливаемость активной фазы снижается за счет роста размера агломератов [8]. Необходимо отметить, что выход пропилена на регенерированных хромовых катализаторах может быть больше, чем на свежих. Это указывает на высокую активность свежей поверхности в побочных реакциях крекинга и коксоотложения. Действительно, окисленная поверхность катализаторов способствует метанированию, о чем свидетельствуют значительные концентрации метана в продуктах реакции в начальный период работы (60–100 мин). Эффект усиливается с ростом содержания хрома. Агломерация также снижает общую активность катализаторов, в большей степени в реакциях крекинга.

Диоксид углерода активно расходуется в условиях дегидрирования пропана, особенно в первый час работы. За это время его конверсия может снижаться почти в два раза. С ростом содержания хрома конверсия CO₂ повышается (начальные значения конверсии CO₂ для Cr(1%)O_x/КСКГ – 24%, для Cr(2%)O_x/КСКГ – 37%, для Cr(3%)O_x/КСКГ –

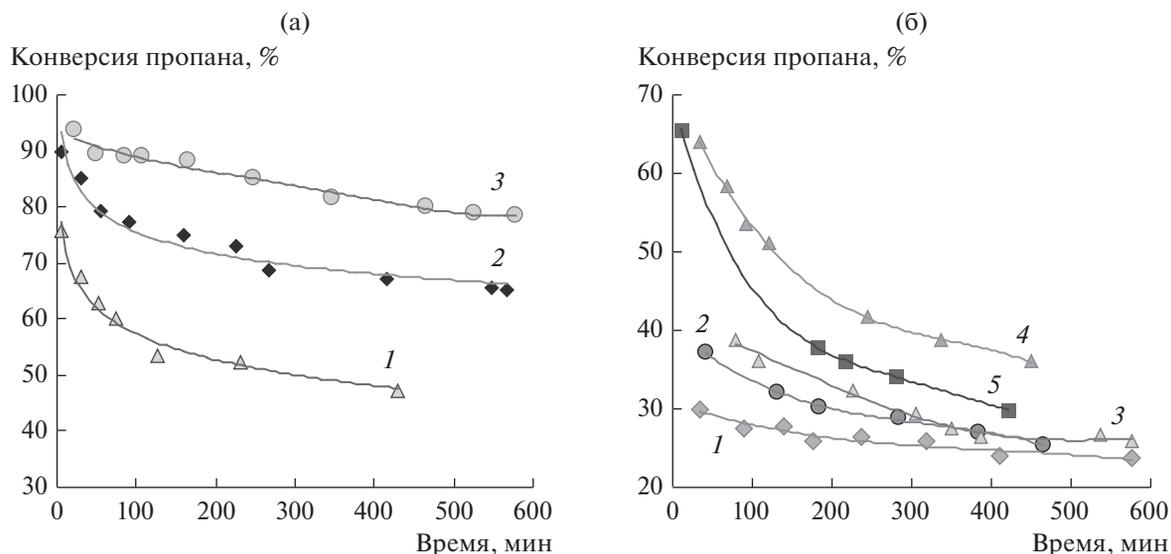


Рис. 2. Зависимости конверсии пропана при его дегидрировании в присутствии CO₂ от времени работы свежих катализаторов: а – образцы на основе хрома: Cr(1%)O_x/KCKГ (1), Cr(2%)O_x/KCKГ (2), Cr(3%)O_x/KCKГ (3); б – образцы на основе галлия: Ga(5%)O_x/Silica (1), Ga(10%)O_x/Silica (2), Ga(15%)O_x/Silica (3), Ga(40%)O_x/Silica (4), Ga(60%)O_x/Silica (5).

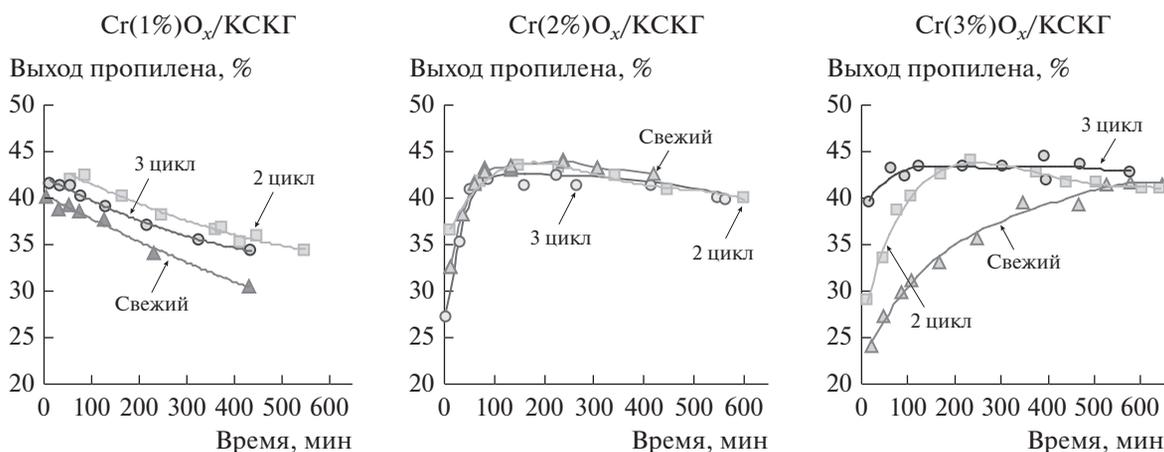


Рис. 3. Зависимости выхода пропилена от времени работы оксиднохромовых катализаторов при дегидрировании пропана в присутствии CO₂.

48%). Очевидно, что кокс, активно заполняющий свежую поверхность, сильно препятствует взаимодействию диоксида углерода с водородом дегидрирования.

На рис. 2б и рис. 4 приведены данные о конверсии пропана и выходе пропилена на оксидногаллиевых катализаторах, нанесенных на силикагель Silica. С ростом содержания галлия конверсия увеличивается, но при этом повышается и скорость дезактивации, особенно в первые часы работы. Это может быть связано как с изменением активной поверхности катализаторов, так и с возрастанием скорости коксоотложения при увеличении концентрации активного металла. При

высоких содержаниях галлия активная поверхность фактически вырождается в массив окиси галлия, что позволяет выделить влияние носителя. С точки зрения выхода пропилена его роль позитивна (рис. 4), поскольку эффективность получения пропилена имеет некоторый максимум (при [Ga] = 15%) в зависимости от количества галлия в образцах. Однако катализаторы с содержанием галлия 40 и 60 мас. % проявляют бóльшую стабильность, и кроме того, разрабатываются, и после регенерации выход пропилена на них несколько возрастает. Очевидно, рассматриваемые каталитические системы имеют ограничения по

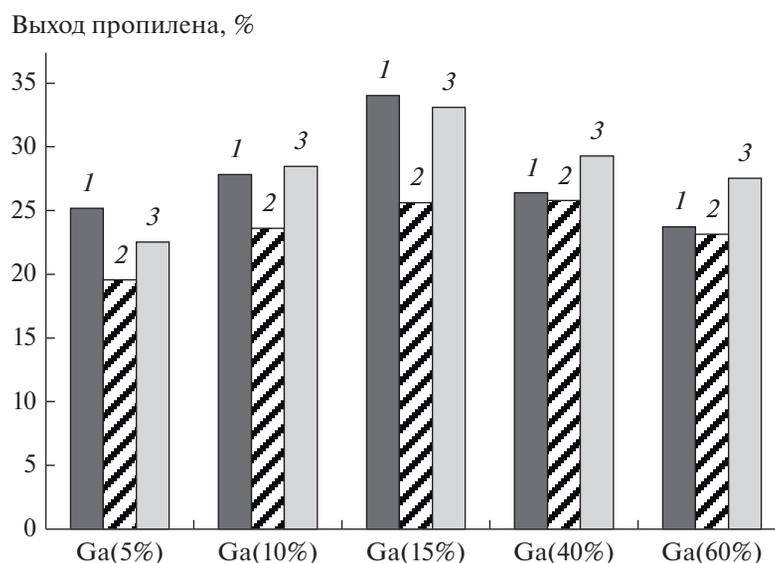


Рис. 4. Гистограммы сравнения выхода пропилена при дегидрировании пропана на разных этапах работы катализаторов $\text{GaO}_x/\text{Silica}$: через 30 (1) и 300 мин (2) для свежих катализаторов, через 30 мин для катализаторов после регенерации (3).

дисперсности активной фазы, что лимитирует их удельную активность.

В отличие от оксиднохромовых систем при дегидрировании пропана на оксидногаллиевых катализаторах не наблюдается резкого падения конверсии CO_2 в первый час работы, при этом за десять часов она снижается почти в три раза. С ростом содержания галлия вплоть до 40 мас. % конверсия CO_2 повышается (максимум для $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ – 4%, для $\text{Ga}(20\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ – 10%, для $\text{Ga}(40\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ – 29%, для $\text{Ga}(60\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ – 21%), но ее дальнейшее увеличение ограничено, по-видимому, снижением концентрации водорода дегидрирования.

На рис. 5 приведены релаксационные кривые изменения концентрации пропилена со временем на катализаторах $\text{Cr}(1\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ (рис. 5а) и $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{KCKГ}$ (рис. 5б) в откликах $\text{He}/(\text{He} + \text{C}_3\text{H}_8)$ (кривая 1), $\text{He}/(\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8)$ (кривая 2) и $(\text{He} + \text{CO}_2)/(\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8)$ (кривая 3) при температуре 600°C . Видно, что задержка в появлении пропилена в газовой фазе изменяется в зависимости от состава реакционной смеси и исходного состояния катализатора. Она наименьшая, когда реакционная смесь не содержит CO_2 , и наибольшая при подачи реакционной смеси пропана и диоксида углерода на катализатор с предварительно адсорбированным диоксидом углерода. В последнем случае требуется дополнительное время для адсорбции пропана на поверхности катализаторов, занятой CO_2 . На оксиднохромовом катализаторе задержки появления пропилена и

время выхода на стационар при введении CO_2 меньше, чем на оксидногаллиевом. Одной из причин задержки может быть преимущество CO_2 над C_3H_8 при их конкурентной адсорбции. Различие в прочности адсорбции диоксида и пропана сильнее на $\text{GaO}_x/\text{KCKГ}$, чем на хромсодержащем катализаторе. Кроме того, в откликах $(\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8)/\text{He}$ для Cr- и Ga-содержащих катализаторов время выхода пропилена больше, чем в отклике $(\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8)/(\text{He} + \text{CO}_2)$, что указывает на конкурентную адсорбцию CO_2 и пропилена. Отклики по взаимному вытеснению CO_2 и пропилена на обоих типах катализаторов, полученные при 600°C , показывают, что при вытеснении пропилена диоксидом углерода пропилен появляется в газовой фазе раньше, чем диоксид углерода при его вытеснении пропиленом, т.е. диоксиду углерода легче вытеснить пропилен, чем пропилену – диоксид углерода. На оксиднохромовом катализаторе разница между полным вытеснением пропилена диоксидом углерода (12 с) и диоксида углерода пропиленом (15 с) меньше, чем на оксидногаллиевом (14 и 24 с соответственно). Таким образом, CO_2 адсорбируется на обоих катализаторах более прочно, чем пропилен, а на оксидногаллиевом катализаторе сильнее, чем на оксиднохромовом. Аналогичные отклики, полученные при 200°C , подтверждают эти выводы, при этом продолжительность откликов и задержки в них увеличиваются.

На рис. 6 приведены релаксационные кривые изменения концентрации водорода со временем, полученные в откликах $(\text{He} + \text{C}_3\text{H}_8)/(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2)$

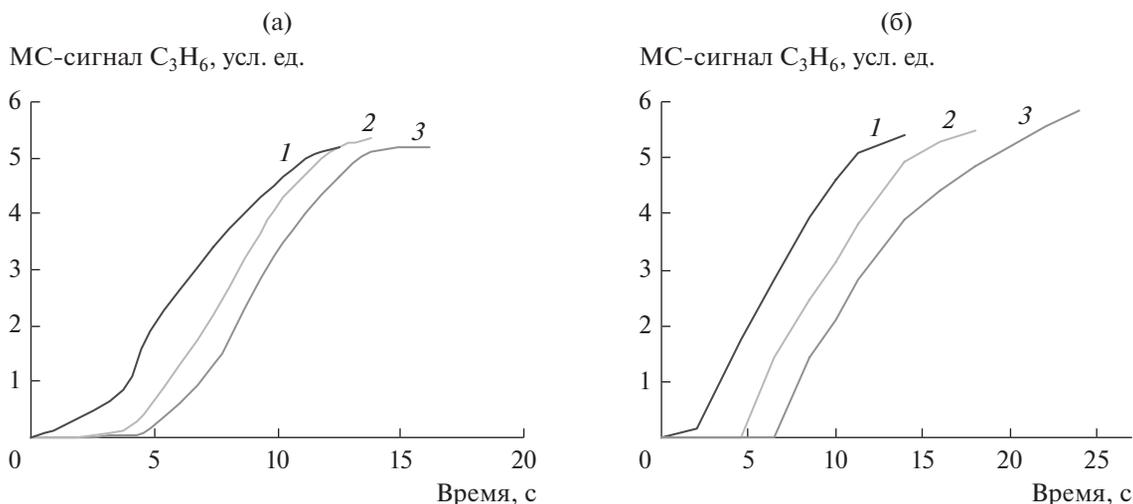


Рис. 5. Изменение концентрации C_3H_6 со временем на катализаторах $Cr(1\%)O_x/KCKГ$ (а) и $Ga(10\%)O_x/KCKГ$ (б) в откликах: 1 – $He/(He + C_3H_8)$, 2 – $He/(CO_2 + C_3H_8)$, 3 – $(He + CO_2)/(CO_2 + C_3H_8)$. $T = 600^\circ C$.

на оксиднохромовом (рис. 6а) и оксидногаллиевом (рис. 6б) катализаторах. Основной причиной снижения концентрации водорода является протекание реакции: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Характер и скорость снижения концентрации H_2 сильно отличаются для галлиевого и хромового образцов; очевидно, вышеуказанная реакция протекает быстрее в присутствии оксиднохромовой системы. Действительно, время установления стационарного состояния составляет ~ 20 с на оксидногаллиевом катализаторе и ~ 10 с – на оксиднохромовом.

В откликах на введение CO_2 на закоксованную поверхность галлий- и хромсодержащих катали-

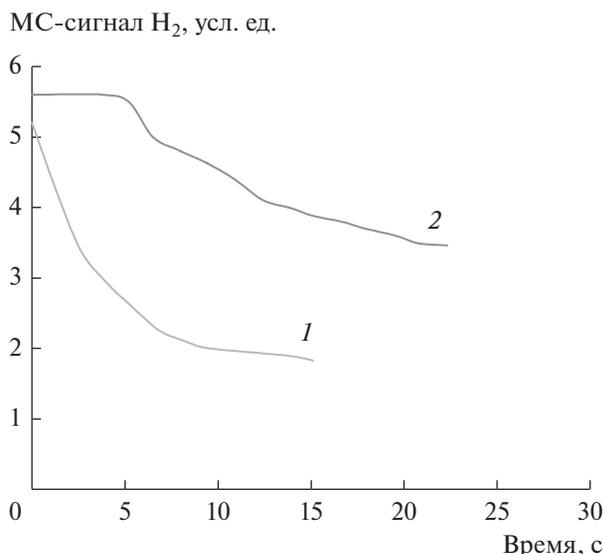


Рис. 6. Изменение концентрации H_2 в отклике $(He + C_3H_8)/(C_3H_8 + CO_2)$ для катализаторов $Cr(1\%)O_x/KCKГ$ (1) и $Ga(10\%)O_x/KCKГ$ (2).

заторов CO образуется, в первую очередь, вследствие протекания реакции Будуара: $CO_2 + C = 2CO$; кроме того, может происходить окисление металлоксидной поверхности образцов, особенно оксиднохромовой. Появление CO в откликах для обоих катализаторов свидетельствует о важной роли CO_2 в уменьшения коксообразования, однако низкая конверсии CO_2 (1–2%) указывает на то, что окисление кокса протекает медленно.

Таким образом, при дегидрировании пропана на оксиднохромовых катализаторах CO_2 активно участвует в обратной реакции водяного газа и окисляет кокс, что способствует повышению выхода пропилена и стабильности работы. В случае оксидногаллиевых систем CO_2 составляет сильную конкуренцию пропану при адсорбции и выход пропилена может немного снижаться.

Как показывают многочисленные исследования [3–9], структура и свойства оксиднохромовых катализаторов в значительной степени зависят от метода приготовления, содержания хрома и условий обработки. Ранее в нашей работе [5] было показано, что сравнительно однородного нанесения на силикагель можно достичь при содержании хрома до 5 мас. %. С ростом концентрации хрома наблюдается агломерация активной фазы, усиливающаяся в восстановительной среде дегидрирования пропана и способствующая появлению крупных агломератов Cr_2O_3 и CrO (при содержаниях хрома выше 3 мас. %), которые трудно окисляются даже в токе кислорода при $600^\circ C$. Таким образом, агломерация приводит к снижению доступности хромсодержащих центров для взаимодействия с компонентами газовой фазы.

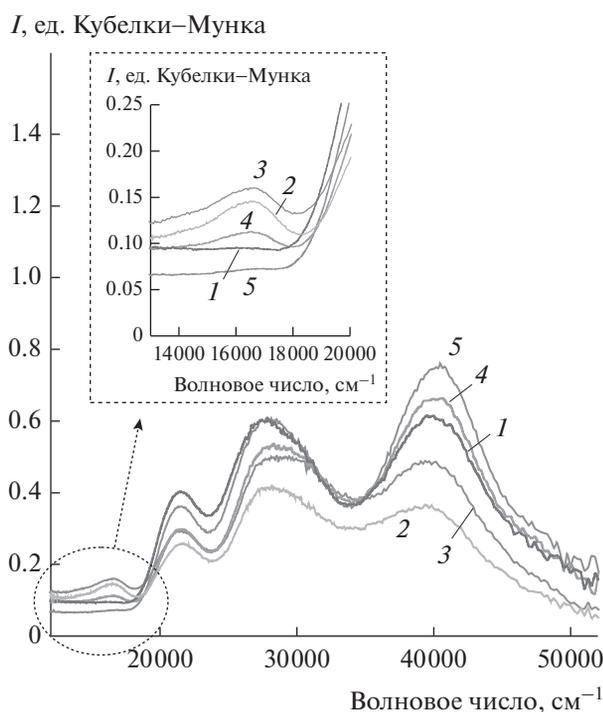


Рис. 7. УФ-спектры диффузного рассеяния катализатора $\text{Cr}(5\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$: 1 – свежий окисленный; 2 – после напуска пропана (40 мм рт. ст.) при 600°C в течение 20 мин; 3 – после вакуумирования до $P \approx 10^{-3}$ мм рт. ст. при 600°C ; 4 – после напуска O_2 (100 мм рт. ст.) при 600°C в течение 1 ч; 5 – после обработки в токе O_2 при 600°C в течение 2 ч, $P = 1$ атм.

Результаты исследований УФ-диффузного рассеяния, полученные для образца $\text{Cr}(5\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$, подтверждают эти выводы (рис. 7). Видно, что на свежем окисленном образце (кривая 1) наблюдаются характеристические полосы хроматов при 22000, 28000 и 38000 cm^{-1} [13]. При напуске пропана (40 мм рт. ст.) в течение 20 мин при температуре 600°C (кривая 2) интенсивность этих полос снижается и появляется полоса при 16500 cm^{-1} , которая в случае оксиднохромовых систем приписывается $d-d$ -переходам трехзарядного хрома в решетке $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [13]. Последующий напуск кислорода (100 мм рт. ст.) при 600°C и обработка в течении 1 ч не приводит к полному окислению кристаллической окиси хрома (кривая 4), пик которой исчезает только после обработки в токе кислорода в течение 2 ч при 600°C и атмосферном давлении (кривая 5).

На рис. 8 представлены результаты ТПВ- H_2 для катализатора $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{Silica}$ и носителя. Процесс восстановления галлия начинается при $510\text{--}520^\circ\text{C}$, т.е. при температуре реакции дегидрирования пропана (600°C) поверхность катали-

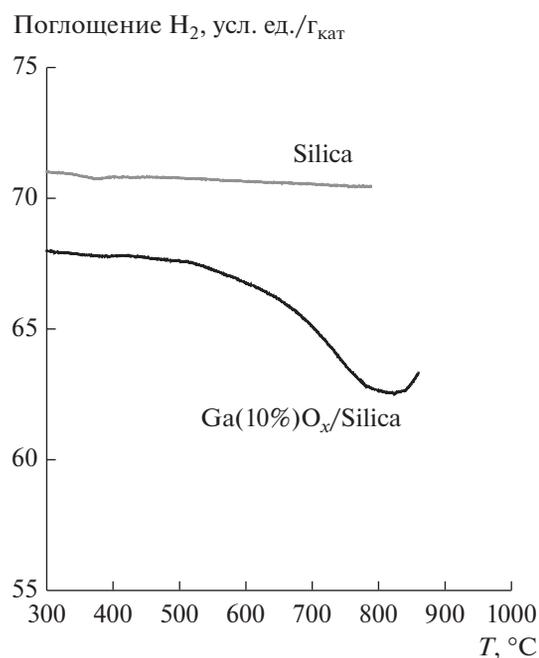


Рис. 8. Результаты ТПВ- H_2 для силикагеля Silica и катализатора $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{Silica}$.

затора частично восстановлена образующимся водородом. Близкие температуры восстановления нанесенных на силикагель галлиевых катализаторов были найдены в работах [14, 15]. В [14] было показано, что обработка катализатора $\text{Ga}(1.7\%)/\text{SiO}_2$ водородом при 550°C восстанавливала 30% кислорода в Ga_2O_3 . Меньшая удельная активность Ga-содержащих образцов по сравнению с Cr-содержащими связана, возможно, не столько с более низкой дисперсностью окиси галлия, сколько с механизмом активации парафинов, для которого необходимо наличие центров со степенью окисления галлия меньше 3+.

Как мы показали выше, кислотные свойства носителя и катализатора играют важную роль в образовании кокса и дезактивации катализаторов, поэтому остановимся на этом вопросе подробнее. Результаты ТПД- NH_3 для хромсодержащих катализаторов и КСКГ, предварительно обработанных водородом при 600°C , представлены на рис. 9а. Восстановление образцов водородом позволяет приблизить системы к их состоянию в восстановительной среде дегидрирования пропана. Видно, что значительная часть кислотных центров принадлежит носителю, особенно в области слабой кислотности. С ростом содержания хрома кислотность образцов растет, главным образом за счет средних и сильных кислотных центров. Обычно кривые десорбции подвергают раз-

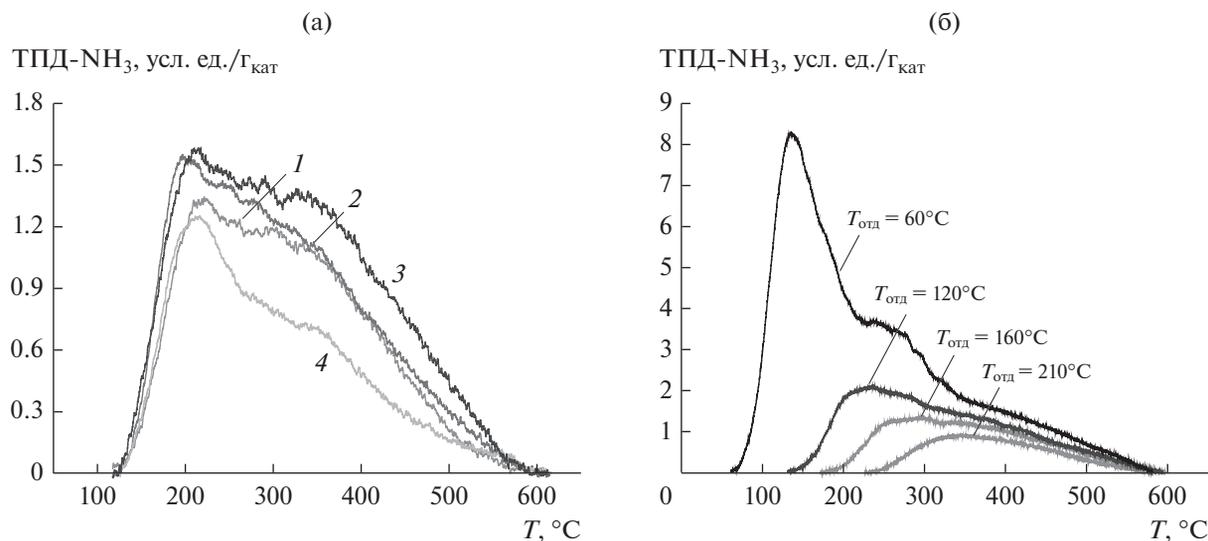


Рис. 9. Результаты ТПД- NH_3 : а – оксиднохромовые катализаторы и носитель, восстановленные в H_2 : 1 – $\text{Cr}(1\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$, 2 – $\text{Cr}(2\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$, 3 – $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$, 4 – KCKG ; б – катализатор $\text{Cr}(3\%)/\text{KCKG}$, обработанный в He .

ложению и пытаются выделить отдельные пики при разных температурах, что достаточно сложно, если пики не выражены явно. Если наряду с разложением кривых провести серию опытов по десорбции аммиака при разных температурах, это поможет получить дополнительную информацию о кислотных центрах. На рис. 9б приведены результаты, полученные в такой серии экспериментов, выборочно для катализатора с содержанием хрома 3 мас. %, предварительно обработанного в He при 600°C . Видно, что десорбция NH_3 после отдувки при 60°C недостаточно информативна, поскольку основная часть адсорбированного аммиака представляет собой слабосвязанные формы адсорбции, которые, вероятно, не играют важной роли в катализе при температуре 600°C . Повышение температуры десорбции показало, что на поверхности катализатора имеется множество центров адсорбции аммиака различной прочности.

Детальное сравнение количества аммиака, десорбированного с катализаторов, содержащих 1 и 3 мас. % хрома, представлено в табл. 1. Обработка водородом при 600°C значительно уменьшает

число слабых центров адсорбции, представляющих собой, в основном, различные гидроксилы, вплоть до температуры предварительной отдувки $T_{\text{отд}} = 160^\circ\text{C}$, однако при $T_{\text{отд}} = 210^\circ\text{C}$ ситуация меняется. Это вполне объяснимо, поскольку прочными кислотными центрами, очевидно, являются восстановленные формы оксиднохромовой фазы, т.е. центры Льюиса. Начиная с $T_{\text{отд}} = 120^\circ\text{C}$ для восстановленного образца с содержанием хрома 3 мас. % концентрация кислотных центров выше, чем для катализатора, в состав которого входит 1 мас. % Cr , однако это различие небольшое, что связано, вероятно, со снижением дисперсности активной фазы с ростом количества хрома в катализаторе.

Большая часть Ga -содержащих образцов была приготовлена на основе хроматографического силикагеля Silica , который обладает меньшей кислотностью, чем силикагель KCKG (рис. 10). Результаты исследования кислотности двух разных форм силикагеля показывают, что для KCKG характерно превалирование слабых кислотных центров в отличие от Silica , где преобладают кис-

Таблица 1. Результаты ТПД- NH_3 (ммоль/100 г_{кат}) для катализаторов $\text{Cr}(1\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$ и $\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$

Катализатор	Обработка, 600°C , 1ч	Температура начала десорбции NH_3 , $^\circ\text{C}$			
		60	120	160	210
$\text{Cr}(1\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$	He	64.4	30.2	26.3	11.3
	H_2	40.0	17.7	14.9	13.4
$\text{Cr}(3\%)\text{O}_x/\text{KCKG}$	He	103.7	38.0	25.6	13.7
	H_2	34.1	22.2	19.5	16.4

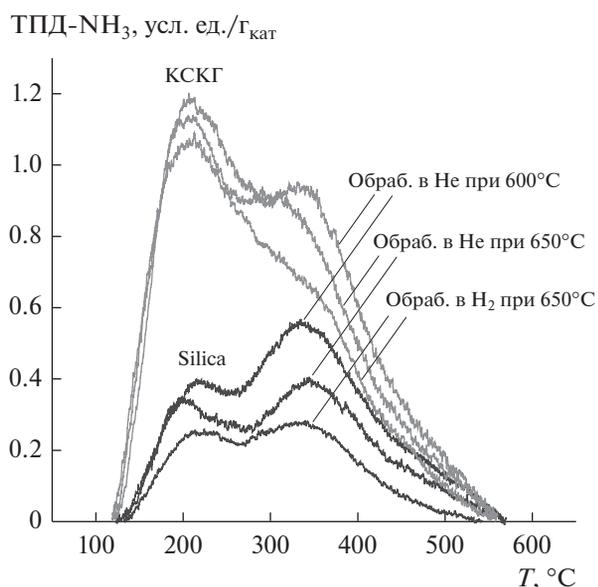


Рис. 10. Результаты ТПД- NH_3 для силикагелей Silica и КСКГ.

лотные центры средней силы. Восстановительная обработка приводит к сильному снижению именно последних на обоих типах силикагеля. Пониженная кислотность и более высокая удельная поверхность, которой обладает Silica, должны были бы дать ей преимущества перед КСКГ в качестве носителя катализаторов дегидрирования, однако полученные данные показали обратный результат. На рис. 11 приведена гистограмма сравнения активности Cr- и Ga-содержащих образцов, нанесенных на КСКГ и Silica, в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 через 300 мин работы. Для обеих систем использование силикагеля КСКГ оказалось предпочтительнее с точки зрения выхода пропилена. Вероятно, кислотные гидроксилы носителя, которые являются слабыми кислотными центрами, участвуют в формировании активной поверхности, способствуя диспергированию активной фазы при приготовлении катализаторов.

Результаты исследований кислотности катализаторов $\text{GaO}_x/\text{Silica}$ приведены на рис. 12. В случае галлиевых катализаторов температура предварительной обработки в гелии (рис. 12а) и водороде (рис. 12б) была 650°C , поскольку для этих систем были обнаружены более прочные центры адсорбции аммиака, чем для хромовых. Вплоть до $[\text{Ga}] = 15$ мас. % кислотность образцов не претерпевает сильных изменений. Дальнейшее повышение концентрации галлия сильно изменяет кислотные свойства катализаторов, что, вероятно, связано с формированием отдельной фазы окиси галлия. Эффект от обработки водородом отчетливо проявляется при повышении тем-

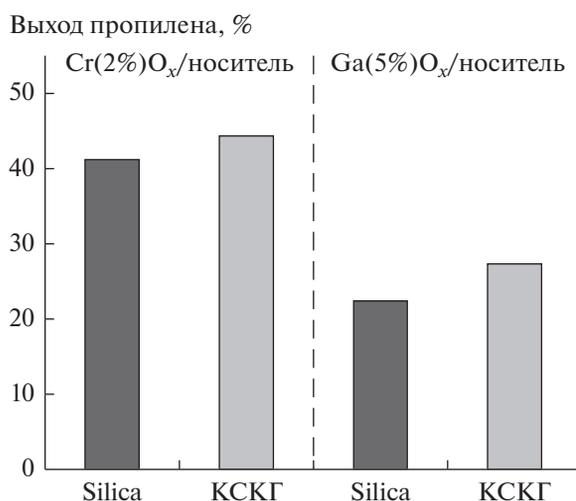


Рис. 11. Выход пропилена при дегидрировании пропана через 300 мин работы Cr- и Ga-содержащих образцов, нанесенных на силикагели Silica и КСКГ.

пературы начала десорбции аммиака до 160°C (рис. 12б). Восстановительная обработка Ga-содержащих образцов, как и хромовых систем и силикагелей, приводит к уменьшению количества слабых и средних кислотных центров, т.е. к снижению поверхностной концентрации кислотных гидроксидов.

Сопоставляя кислотность нанесенных галлиевых катализаторов с их активностью в дегидрировании пропана необходимо отметить, что кислотные свойства этих систем не оказывают сильного влияния на эффективность получения олефинов; только при содержании галлия выше 20 мас. %, когда оксид галлия вырождается в отдельную агрегированную фазу, присутствует негативный эффект. Иной результат наблюдается в случае оксидохромовых систем, когда увеличение содержания хрома сопровождается ростом кислотности, активности и выхода пропилена при дегидрировании пропана. Полученные данные указывают на различные механизмы дегидрирования пропана в присутствии хромовых и галлиевых систем. Кроме того, Ga-содержащие катализаторы отличаются низкой удельной активностью. Одна из причин этого — низкая дисперсность активной фазы на поверхности силикатного носителя. Как показали исследования, прочность связывания частиц оксидов галлия и хрома с поверхностью силикатного носителя обусловлена кислотностью последнего. Вероятно, кислотные центры Бренстеда имеют важное значение для получения эффективных катализаторов: высокая поверхностная концентрация этих центров способствует диспергированию активной фазы. Слабое закрепление активной фазы приводит к ее активной диффузии и агломе-

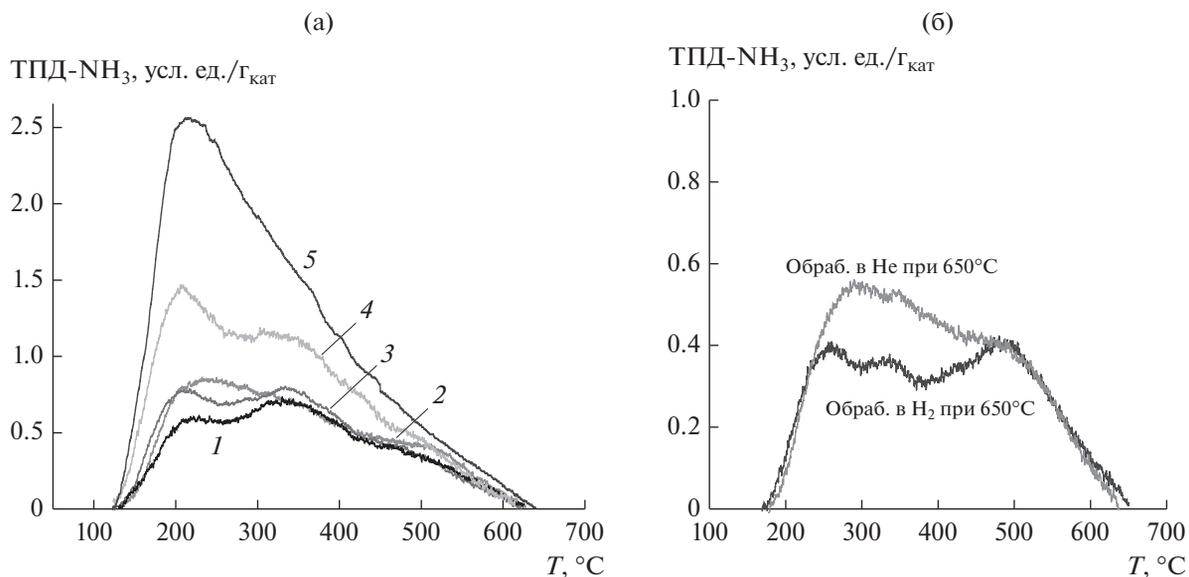


Рис. 12. Результаты ТПД- NH_3 : а – оксидногаллиевые катализаторы, обработанных в He: 1 – $\text{Ga}(5\%)\text{O}_x/\text{Silica}$, 2 – $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{Silica}$, 3 – $\text{Ga}(15\%)\text{O}_x/\text{Silica}$, 4 – $\text{Ga}(20\%)\text{O}_x/\text{Silica}$, 5 – $\text{Ga}(40\%)\text{O}_x/\text{Silica}$; б – катализатор $\text{Ga}(10\%)\text{O}_x/\text{Silica}$, обработанный в H_2 и He.

рации при высокой температуре и в восстановительной среде дегидрирования, а при длительной эксплуатации – к снижению удельной активности. В тоже время сильные кислотные центры носителя играют негативную роль при дегидрировании, являясь центрами адсорбции олефинов, что провоцирует активное коксоотложение, наблюдающееся в случае применения окиси алюминия в качестве носителя.

Необходимо также отметить, что системы $\text{GaO}_x/\text{SiO}_2$ начинают восстанавливаться в присутствии водорода при температуре $510\text{--}520^\circ\text{C}$ и в условиях дегидрирования (600°C) восстановлены лишь частично, поскольку максимум поглощения H_2 при ТПВ наблюдается при $T > 800^\circ\text{C}$. Появление и рост каталитической активности с повышением температуры сопровождается образованием восстановленных форм окиси галлия и увеличением их содержания, однако их доля в условиях дегидрирования ограничена. В случае $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ при 600°C происходит быстрое восстановление хрома до степеней окисления $2+$ и $3+$ в зависимости от размера частиц. При этом крупные агломераты CrO_x (главным образом Cr_2O_3) очень сложно реокисляются; ионы, находящиеся внутри этих агломератов, труднодоступны для кислорода и, очевидно, для пропана, и практически не участвуют в дегидрировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что использование силикатных носителей с низкой кислотностью для получе-

ния катализаторов дегидрирования уменьшает коксообразование и увеличивает время эффективной работы Cr- и Ga-содержащих систем. В тоже время кислые гидроксилы этих носителей играют важную роль при формировании дисперсной активной поверхности. Однако для повышения удельной активности и стабильности катализаторов необходимо обеспечить не только дисперсное нанесение, но и прочное закрепление диспергированных частиц активной фазы на поверхности силикатного носителя, которого сложно добиться в рамках метода осаждения.

Анализ релаксаций на введение CO_2 при дегидрировании пропана и взаимного вытеснения диоксида углерода пропаном и пропиленом показал, что CO_2 является не только окислительным агентом для водорода и кокса, но и конкурентно с углеводородами адсорбируется на поверхности катализаторов. Препятствуя адсорбции олефинов, диоксид углерода затрудняет их дальнейшую полимеризацию, а препятствуя адсорбции пропана, снижает его конверсию. В случае галлиевых систем введение CO_2 заметно осложняет образование пропилена и приводит к уменьшению его выхода. Одной из причин этого может быть окисление диоксидом углерода восстановленных форм окиси галлия, наличие которых необходимо при дегидрировании пропана. В случае хромовых систем рост выхода пропилена и стабильности работы за счет окисления кокса и водорода при введении CO_2 превалируют над негативным влиянием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atanga M.A., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A.* // *Appl. Catal. B.* 2018. V. 220. P. 429.
2. *Puurunen R.L., Weckhuysen B.M.* // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 418.
3. *Kocou M., Michorzcyk P., Ogonowski J.* // *Catal. Lett.* 2005. V. 101. № 1–2. P. 53.
4. *Liu L., Li H., Zhang Y.* // *Catal. Today.* 2006. V. 115. P. 235–241.
5. *Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Ланидус А.Л.* // *Изв. Акад. наук. Серия. химич.* 2014. № 2. С. 381.
6. *Tekehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y.* // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 404.
7. *Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W., Gu S., Miao C., Hua W., Gao Z.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 145. P. 194.
8. *Michorzcyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 161. P. 56.
9. *Botavina M.A., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Groppo E., Corberán V.C., Lapidus A.L., Martra G.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 840.
10. *Chen M., Xu J., Liu Y-M., Cao Y., He H-Y., Zhuang J-H., Fan K-N.* // *Catal. Lett.* 2008. V. 124. P. 369.
11. *Ren Y., Wang J., Hua W., Yue Y., Gao Z.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. V. 18. P. 731.
12. *Wu J-L., Chen M., Liu Y-M., Cao Y., He H-Y., Fan K-N.* // *Catal. Commun.* 2013. V. 30. P. 61.
13. *Groppo E., Lamberti C., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 115.
14. *Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K.* // *Catal. Lett.* 2004. V. 96. P. 29.
15. *Cybulskis V.J., Pradhan S.U., Lovon-Quintana J.J., Hock A.S., Hu B., Zhang G., Delgass W.N., Ribeiro F.H., Miller J.T.* // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 1252.