

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРОВОЗДУШНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© Д. А. Назимов, О. В. Климов, А. В. Сайко, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: nazimov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 17 февраля 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принята к публикации 22 октября 2021 г.

Исследовано влияние прокаливания алюмохромового катализатора с 13 мас% Cr и добавками Na⁺ и Zr⁴⁺ при 750°C в атмосфере воздух–водяной пар (от 0 до 80 об% пара) при давлении 1 бар на его физико-химические свойства и активность в реакции дегидрирования н-бутана. Установлено, что пропаривание приводит к незначительному снижению удельной поверхности (до 10%), разложению части соединений Cr(VI) (до 60%) и кристаллизации Cr₂O₃. По мере увеличения соотношения пар:воздух наблюдается снижение каталитической активности. При невысоких содержаниях (10 об%) водяной пар способствует существенному уменьшению количества образующегося кокса (на 60%) без значительного влияния на выход алкенов. Таким образом, введение пара в атмосферу прокаливания позволяет регулировать количество Cr(VI) и селективность катализатора.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор; паровоздушная обработка; дегидрирование; кокс, Cr(VI)

DOI: 10.31857/S0044461821090097

Процессы неокислительного дегидрирования легких алканов используются для получения в промышленных масштабах таких важных для нефтехимической промышленности алкенов, как пропен, изобутен и бутадиен-1,3. Особенностью процессов дегидрирования алканов C₃–C₄, отличающих их от процессов парового пиролиза и каталитического крекинга, является высокая селективность по целевому алкену. Однако и в процессах дегидрирования селективность по алкенам C₃–C₄ ограничена, поскольку при температурах дегидрирования (~550–650°C) протекают побочные процессы крекинга и коксообразования [1]. Отложение кокса приводит к необходимости проведения периодической окислительной регенерации для восстановления активности катализатора. Как следствие, для процессов дегидрирования использу-

ют катализаторы, которые способны функционировать длительное время в циклическом окислительно-восстановительном режиме без существенной дезактивации. Данному требованию удовлетворяют нанесенные на активный оксид алюминия платиновые и хромоксидные катализаторы [1, 2]. В данных катализаторах оксид алюминия не только служит для создания оптимальной дисперсности активного компонента и обеспечения необходимых текстурно-механических свойств, но и участвует в превращении углеводородов в контактной газовой смеси. Al₂O₃, имеющий на поверхности как люисовские, так и бренстедовские кислотные центры слабой и средней силы [3, 4], катализирует образование побочных продуктов в ходе реакции дегидрирования [5, 6]. В связи с этим для повышения селективности в катализаторы

дегидрирования зачастую вводят ионы щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2, 7–11]. К сожалению, в случае алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ данные добавки обычно приводят к увеличению содержания соединений Cr(VI) [7–9, 12, 13], которые крайне токсичны и характеризуются канцерогенными свойствами. По этой причине необходимы альтернативные методы увеличения селективности алюмохромовых катализаторов дегидрирования, которые не приводят к образованию Cr(VI).

Одним из таких методов является прокаливание катализатора в паровоздушной среде [14, 15]. Согласно патентным данным [14, 15], прокаливание при температуре 650–870°C в смеси воздух–пар в широком диапазоне давления паров воды (~0.1–2.0 бар) способствует снижению выхода побочных продуктов и увеличивает выход целевого продукта дегидрирования. При этом водяной пар может дестабилизировать поверхностные соединения Cr(VI) — хромат-ионы и приводить к их разложению с образованием оксида хрома(III) [16, 17]. В то же время очевидно потенциальное негативное влияние подобной процедуры на физико-химические и каталитические свойства катализатора. Так, присутствие водяного пара при прокаливании оксидных катализаторов интенсифицирует их спекание [18–20]. Предполагается также, что нанесенный на поверхность оксидного носителя Cr_2O_3 подвергается спеканию под действием водяного пара [21]. Оба эти процесса должны приводить к уменьшению поверхности активного компонента дегидрирования — Cr_2O_3 и, следовательно, к снижению активности. Таким образом, остается открытым вопрос о влиянии на свойства алюмохромовых катализаторов процедуры прокаливания в атмосфере водяного пара.

Цель работы — исследование влияния прокаливания алюмохромового катализатора, соответствующего по химическому составу запатентованным катализаторам дегидрирования алканов $\text{C}_3\text{--C}_5$, при 750°C в атмосфере воздух–пар варьируемого состава на физико-химические характеристики катализатора и на активность в реакции дегидрирования *n*-бутана.

Экспериментальная часть

В качестве предшественника алюмооксидного носителя использовали байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Pural BT, Sasol). Носитель получали методом экструзии пластичной пасты на плунжерном экструдере VTE1 (Vinci Technologies) через тефлоновую фильеру. Пластичную пасту получали воздействием на байерит азотной кислотой HNO_3 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ», содержание HNO_3 72.3 мас%), разбавленной дистиллированной водой до плотности 1.172 г·мл⁻¹

(25°C), при молярном отношении $\text{HNO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.18$. Экструдированный влажный носитель высушивали при 120°C, затем прокаливали в токе воздуха при температуре 800°C в течение 4 ч. Прокаленный носитель подвергали размолу для получения фракции 0.25–0.5 мм, которую использовали для приготовления катализаторов.

Серию из шести катализаторов синтезировали из одного непрокаленного катализатора путем его термообработки при различных режимах. Исходный непрокаленный катализатор изготавливали методом пропитки носителя по влагоемкости. Пропиточный раствор готовили растворением в дистиллированной воде, полученной с помощью дистиллятора АЭ-5 (ООО ПФ «Ливам»), следующих соединений: CrO_3 (ч.д.а., ЗАО «ВЕКТОН»), NaOH (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ») и $\text{ZrO}(\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ (марка А по ТУ 335–97, ООО «Редметконцентрат»). Концентрации компонентов пропиточного раствора подобраны таким образом, чтобы содержание Cr в готовых катализаторах составляло примерно 13 мас%, Zr — 0.2 мас% и Na — 0.3 мас%. Данный химический состав соответствует запатентованной компанией Clariant формуле катализатора дегидрирования алканов $\text{C}_3\text{--C}_5$ [22]. Сушку катализатора осуществляли при 120°C.

Для проведения прокаливания 12 г высушенного катализатора (0.25–0.5 мм) нагревали в токе воздуха (300 мл·мин⁻¹) в течение 1.5 ч до 750°C, после чего пропускали через катализатор паровоздушную смесь при давлении 1 бар. Генерирование смеси воздух–пар происходило в испарителе СЕМ (Bronkhorst) путем одновременной подачи на него потоков воздуха и дистиллированной воды с фиксированной скоростью (см. таблицу). Обработку в среде водяного пара осуществляли в течение 4 ч. Охлаждение проводили в токе N_2 технической чистоты (ООО «ПромГаз», 300 мл·мин⁻¹). Полученные катализаторы обозначаются в работе как $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}N$, где *N* — расчетное содержание водяного пара в атмосфере прокаливания (см. таблицу).

Общее содержание хрома ($\text{Cr}_{\text{общ}}$) и содержание Cr(VI) определяли методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе АТП-02 (АО «Аквилон»). Для определения содержания Cr(VI) навеску катализатора растворяли в разбавленной 1:1 H_2SO_4 (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), затем добавляли 50 мл дистиллированной воды и титровали раствор 0.05 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (приготовлен из сухого стандарт-титра ТУ 2642-001-33813273-97, ООО «Уралхиминвест»). Для определения содержания $\text{Cr}_{\text{общ}}$ после растворения навески катализатора в серной кислоте имеющийся в составе оксид хрома(III) переводили в форму Cr(VI) путем окисления избытком $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»)

Режимы прокаливания и характеристики катализаторов

Катализатор	Режим прокаливания			Характеристики катализаторов				
	расход воздуха, мл·мин ⁻¹	расход воды, мл·ч ⁻¹	расчетное содержание водяного пара, об%	содержание, мас%				удельная поверхность АБЭТ, м ² ·г ⁻¹
				Cr _{общ}	Cr(VI)	Na	Zr	
CrO _x /Al ₂ O ₃ -0%	300	0	0	12.7	1.4	0.25	0.22	99
CrO _x /Al ₂ O ₃ -10%	270	1.4	10	13.1	0.8	0.26	0.22	93
CrO _x /Al ₂ O ₃ -20%	240	2.9	20	12.8	0.7	0.24	0.17	93
CrO _x /Al ₂ O ₃ -40%	180	5.8	40	12.8	0.7	0.26	0.22	92
CrO _x /Al ₂ O ₃ -60%	120	8.7	60	12.9	0.7	0.23	0.21	91
CrO _x /Al ₂ O ₃ -80%	60	11.6	80	12.9	0.6	0.26	0.22	90

при нагревании в присутствии 3–5 капель 0.01 М раствора AgNO₃ (х.ч., ООО ОПТ «Химреактивы») в качестве катализатора. Избыток окислителя разлагали путем кипячения раствора. После охлаждения проводили титрование Cr(VI) раствором (NH₄)₂Fe(SO₄)₂(H₂O)₆, как описано выше. В работе приводятся данные, полученные усреднением трех параллельных измерений.

Содержание Na и Zr в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer).

Изучение текстурных характеристик катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота осуществляли на приборе ASAP 2400 (Micromeritics). Величину удельной поверхности АБЭТ определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера в интервале относительных давлений 0.05–0.2.

Фазовый состав носителей и катализаторов определяли методом рентгеновской дифракции на приборе D8 ADVANCE (Bruker) с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240A на воздухе при комнатной температуре. Образцы в виде фракции 0.25–0.5 мм помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры ЭСДО регистрировали относительно стандарта отражения — BaSO₄. Полученные коэффициенты отражения переводили в коэффициенты поглощения, а длины волн — в волновые числа. Конечные данные ЭСДО представлены в координатах функция Кубелки–Мунка $F(R)$ –волновое число.

Профили температурно-программируемого восстановления (ТПВ) получены при восстановлении навески образца массой 100 мг (0.25–0.5 мм) в токе 10 об% H₂ в Ar (40 мл·мин⁻¹) и скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Перед проведением анализа катализа-

торы обезвоживали в токе Ar при 200°C с последующим охлаждением до 30°C.

Исследование каталитической активности осуществляли в реакции дегидрирования н-бутана (класс чистоты 3.5, ОАО «Линде Уралтехгаз») при 593°C с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Реактор представлял собой кварцевую трубку (внутренний диаметр 17 мм) с коаксиально расположенным термопарным карманом (внешний диаметр 6 мм). Образец катализатора массой 0.380 г загружали в реактор на вваренный пористый керамический фильтр между двумя слоями кварца (0.25–0.5 мм), который инертен в дегидрировании. Тестирование проводили в циклическом режиме. Каждый цикл включал стадии восстановления, дегидрирования и регенерации, в промежутке между которыми производили продувку катализатора в токе N₂ технической чистоты (ООО «ПромГаз»). Скорости газовых потоков на каждой стадии каталитического цикла равнялись 150 мл·мин⁻¹. Стадия восстановления заключалась в пропускании через слой катализатора H₂ технической чистоты (ООО «ПромГаз») в течение 5 мин. На стадии дегидрирования (10 мин) производили подачу сырья, в качестве которого выступала смесь н-С₄H₁₀ и He (Марка Б, ООО «ПромГаз») с содержанием н-С₄H₁₀, равным 12.9 об%. Регенерацию проводили в два этапа. На первом этапе (8 мин) пропускали через катализатор смесь воздух:азот = 1:1, на втором этапе — неразбавленный воздух (7 мин). Длительность стадий продувки азотом составляла 5 мин. Общая продолжительность тестирования — 24 цикла.

Определение состава контактной реакционной смеси осуществляли в конце стадии дегидрирования с помощью газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (ООО «Хромос Инжиниринг»), оснащенного капиллярной колонкой из SiO₂ и пламенно-ионизационным детектором для определения содержания в газовой смеси метана, этана, этена, пропана, пропена, изоб-

утана, изобутена, н-бутана, *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2, бутена-1 и бутадиена-1,3. Данные о составе контактной реакционной смеси использовали для вычисления конверсии н-бутана ($X_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}}$, мол%), выхода бутенов ($Y_{\text{C}_4\text{H}_8}$, мол%) и бутадиена-1,3 ($Y_{\text{C}_4\text{H}_6}$, мол%) по формулам

$$X_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}} = \frac{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}} - (N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

$$Y_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{(N_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

$$Y_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{(N_{\text{C}_4\text{H}_6})_{\text{КРС}}}{(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}} \cdot 100\%,$$

где $(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{ИРС}}$ и $(N_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}})_{\text{КРС}}$ — молярный поток н-бутана в исходной (ИРС) и контактной (КРС) реакционной смеси соответственно; $(N_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{КРС}}$ и $(N_{\text{C}_4\text{H}_6})_{\text{КРС}}$ — молярные потоки бутенов и бутадиена-1,3 в контактной реакционной смеси соответственно.

Количество кокса C [$\text{г}(\text{C}) \cdot \text{г}^{-1}$ (катализатора)], накапливаемого на катализаторе в ходе стадии дегидрирования, рассчитывали с использованием объемов CO и CO_2 , выделяемых на стадии регенерации и измеряемых в режиме *on-line* с помощью газоанализатора Тест-1.3 (ООО «Бонэр»):

$$C = \frac{V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2}}{M_v m} M_r(\text{C}),$$

где V_{CO} и V_{CO_2} — объемы CO и CO_2 соответственно, M_v — молярный объем идеального газа, m — масса катализатора, $M_r(\text{C})$ — молярная масса углерода ($12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Расчет параметров активности производился для каждого третьего каталитического цикла. В качестве начальных параметров активности принимали параметры, рассчитанные для третьего цикла.

Обсуждение результатов

Результаты определения химического состава алюмохромовых катализаторов, прокаленных в смеси водяной пар–воздух варьированного состава при температуре 750°C , показали, что содержание Cr , а также добавок Na и Zr не зависит от состава газовой фазы (см. таблицу). Независимо от режима термообработки катализатор содержит 12.7–13.1 мас% Cr , 0.23–0.26 мас% Na и 0.17–0.22 мас% Zr . В то же время увеличение концентрации водяного пара от 0 до 80 об% в атмосфере прокаливания способствует уменьшению содержания Cr(VI) с 1.4 до 0.6 мас%. Резкое уменьшение количества Cr(VI) происходит

при увеличении концентрации водяного пара до 10 об%, тогда как дальнейшее ее повышение влияет незначительно на содержание Cr(VI) . Поскольку высокотемпературное пропаривание способствует спеканию [18–20], а содержание Cr(VI) в алюмохромовых катализаторах пропорционально величине удельной поверхности [4, 8], наблюдаемое изменение количества Cr(VI) может быть следствием спекания катализатора под действием водяного пара. Однако удельная поверхность $A_{\text{БЭТ}}$ снижается лишь на 10% при введении до 80 об% водяного пара (см. таблицу). Таким образом, спекание катализатора не является основной причиной снижения содержания Cr(VI) .

Для выявления причин снижения количества Cr(VI) в полученных образцах катализаторы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -0%, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -10% и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -80% были исследованы методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ) (рис. 1). На кривых ТПВ данных катализаторов наблюдается единственный пик расходования H_2 в интервале температур 250 – 370°C , который соответствует восстановлению Cr(VI) до Cr(III) [23]. Площадь под кривой ТПВ снижается при переходе от $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -0% к $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -80% в результате снижения количества Cr(VI) . Увеличение содержания водяного пара в атмосфере прокаливания от 0 до 80 об% способствует смещению максимума пика ТПВ с 336.5 до 344.5°C . Данное смещение связано с уменьшением средней степени полимеризации поверхностных хромат-ионов в исследуемой серии образцов [24, 25]. Таким образом, основной причиной снижения количества Cr(VI) в катализаторах с увеличением соотношения пар:воздух в атмосфере прокаливания является разложение хромат-ионов, причем чем больше степень их полимеризации, тем сильнее хромат-ионы подвержены этому процессу.

Считается, что водяной пар приводит к гидролизу связей $\text{Al}^{3+}-\text{O}-\text{Cr(VI)}$; в отсутствие стабилизации носителем хромат-ионы термически нестабильны и разлагаются с образованием оксида хрома(III) [16, 17]. По-видимому, полихромат-ионы более чувствительны к гидролизу связей $\text{Al}^{3+}-\text{O}-\text{Cr(VI)}$, а также к снижению парциального давления кислорода при увеличении соотношения пар:воздух по сравнению с монохромат-ионами и хромат-ионами с низкой степенью полимеризации [17].

Варьирование содержания водяного пара при прокаливании не влияет на качественный фазовый состав (рис. 2). При любом режиме термообработки катализатор состоит из фазы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (карта JCPDS #00-038-1479) и исходного алюмооксидного носителя, который представляет собой $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (карта JCPDS #01-077-0396) с небольшим количеством $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

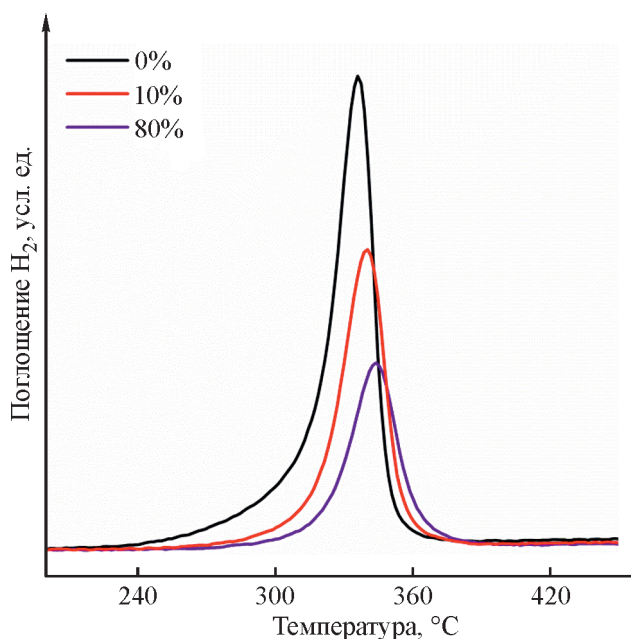


Рис. 1. Кривые температурно-программируемого восстановления алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в атмосфере воздух–пар с различным содержанием водяного пара (об%).

(карта JCPDS #01-079-1559), проявляющимся в виде двух низкоинтенсивных рефлексов в области $2\theta \approx 32\text{--}33^\circ$. Тем не менее, относительное содержание $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ неэквивалентно для катализаторов, прокаленных при разных режимах. Увеличение концентрации водяного пара в атмосфере прокалывания с 0 до 20 об% приводит к существенному увеличению интенсивности рефлексов от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Дальнейшее повышение соотношения пар:воздух незначительно влияет на относительное количество $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Разложение соединений Cr(VI) в оксид хрома(III) под действием водяного пара не является, по всей видимости, основной причиной формирования $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, поскольку в катализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%$ и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%$ содержится примерно одинаковое количество Cr(VI) (см. таблицу), тогда как относительная интенсивность рефлексов от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ существенно увеличивается при повышении концентрации водяного пара в атмосфере прокалывания с 10 до 20 об%. Наиболее вероятно, что образование $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при воздействии паров воды осуществляется вследствие кристаллизации рентгеноаморфного оксида хрома(III). Об этом свидетельствуют также результаты исследования катализаторов методом электронной спектроскопии диффузного отражения (рис. 3).

В спектрах ЭСДО (рис. 3) регистрируются полосы поглощения с максимумами при 16 600, 21 800, 27 500 и 36500 см^{-1} , а также плечо при 14 100 см^{-1} .

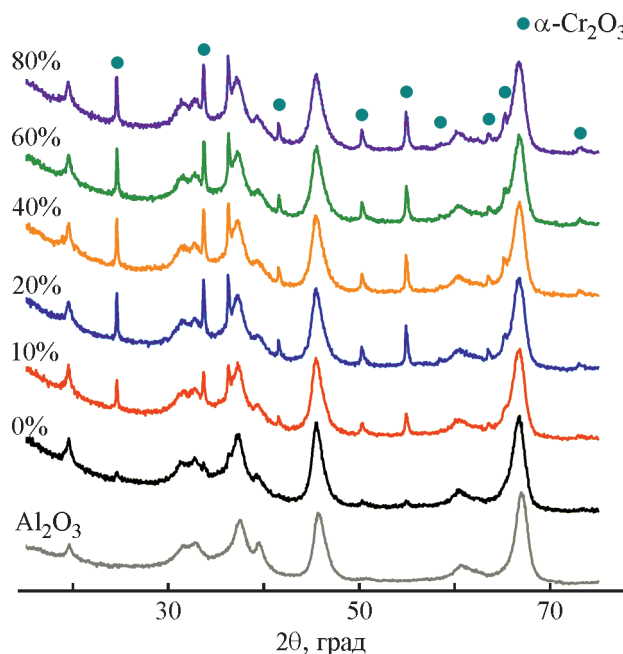


Рис. 2. Рентгенограммы алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%). Для сравнения приведена рентгенограмма исходного алюмооксидного носителя.

Данные переходы имеются в спектрах образцов Cr_2O_3 [8, 26]. Полосы при 16 600 и 21 800 см^{-1} связаны с $d\text{-}d$ -переходами в ионах Cr^{3+} , находящихся в октаэдрической координации (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ соответственно), а широкие полосы поглощения при 27 500 и $\approx 36\,500\text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам переноса заряда с иона кислорода на ионы хрома [8, 26]. Плечо при 14 100 см^{-1} может быть связано с запрещенным по спину переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ в ионе Cr^{3+} с октаэдрической координацией [27].

Увеличение соотношения пар:воздух при прокалывании приводит к снижению фона поглощения в области 10 000–25 000 см^{-1} на спектрах ЭСДО, причем наиболее отчетливо этот эффект проявляется при низких концентрациях H_2O (0–20 об%). Снижение фона поглощения на спектрах ЭСДО обусловлено уменьшением содержания рентгеноаморфного Cr_2O_3 и увеличением содержания $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Таким образом, рост концентрации водяного пара при прокалывании способствует кристаллизации рентгеноаморфного оксида хрома(III).

Пропаривание катализаторов существенно отражается на их каталитических свойствах. Повышение содержания водяного пара в атмосфере прокалывания от 0–10 до 80 об% приводит к снижению начальных значений конверсии н-бутана, а также выхода бутенов и бутадиена-1,3. По-видимому, различие в количестве отлагающегося кокса не является основной причиной различий в относительной активности, так как

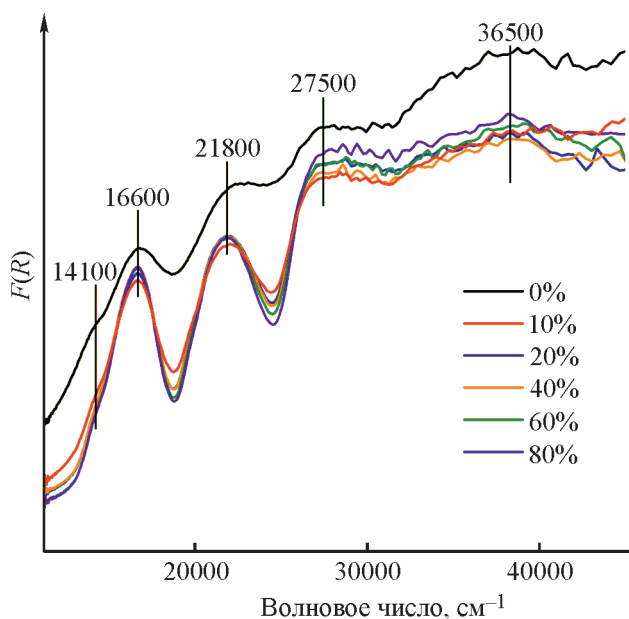


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%).

при увеличении концентрации водяного пара при прокаливании катализатора также снижается и количество образующегося на нем кокса в процессе дегидрирования (рис. 4, з). Следовательно, различие в начальной активности катализаторов напрямую связано со строением активного компонента — оксида хрома.

В состав активных центров дегидрирования входят координационно-ненасыщенные ионы Cr^{3+} двух типов — формирующиеся на поверхности частиц Cr_2O_3 и образующиеся в результате восстановления соединений Cr(VI) в ходе испытаний [23, 28, 29]. Удельные активности двух типов активных центров сопоставимы [30]. На основании этого можно утверждать, что увеличение содержания водяного пара от 0–10 до 80 об% в атмосфере прокалывания приводит к снижению в катализаторе суммарной площади поверхности оксида хрома(III) на стадии дегидрирования. По-видимому, образующийся при восстановлении соединений Cr(VI) оксид хрома(III) не вносит значительного вклада в общую площадь поверхности Cr_2O_3 , поскольку $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -60% содержат одинаковое количество Cr(VI) , но различаются по активности. Таким образом, главной причиной снижения площади поверхности Cr_2O_3 в катализаторе при увеличении содержания водяного пара при прокаливании является кристаллизация рентгеноаморфного оксида хрома(III).

По мере увеличения продолжительности тестирования наблюдается уменьшение конверсии *n*-бутана и выхода алкенов C_4 . Данное снижение не объясняется различиями в количестве образующегося кокса в раз-

ных циклах, так как с каждым новым циклом наблюдается снижение накопления кокса. В связи с этим уменьшение конверсии *n*-бутана и выхода алкенов C_4 от цикла к циклу связано со снижением площади поверхности Cr_2O_3 , обусловленным особенностями окислительно-восстановительных превращений хрома в алюмохромовых катализаторах [21, 31]. Так, при восстановлении алюмохромовых катализаторов покрытие поверхности оксидом хрома снижается [8, 23, 32]. При регенерации, напротив, происходит распределение по поверхности катализатора хромат-ионов, образующихся при окислении Cr_2O_3 [32]. Однако в ходе регенерации степень покрытия поверхности оксидом хрома не достигает, как правило, того же значения, что и до стадии восстановления в текущем каталитическом цикле [32–36]. В результате динамика снижения площади поверхности нанесенного оксида хрома в циклических испытаниях определяется эффективностью окисления Cr_2O_3 на стадии регенерации. Согласно данным, приведенным в работе [37], эффективность окисления Cr_2O_3 снижается с ростом размера частиц Cr_2O_3 . Вследствие этого скорость дезактивации в ходе циклических испытаний увеличивается с ростом содержания α - Cr_2O_3 в катализаторе, т. е. с увеличением концентрации водяного пара в атмосфере прокалывания (рис. 4).

Сравнение катализаторов по количеству образующегося кокса показывает, что введение 10 об% водяного пара при прокаливании катализатора позволяет снизить накопление кокса примерно на 60% по сравнению с катализатором, прокаленным на воздухе (рис. 4, з). Вероятно, это обусловлено значительным уменьшением содержания соединений Cr(VI) (см. таблицу), из которых при восстановлении образуются низкоселективные активные центры [30]. Не исключено также, что под действием водяного пара происходит дезактивация кислотных центров на поверхности Al_2O_3 . Повышение концентрации водяного пара более 10 об% приводит к незначительному снижению количества накапливаемого кокса, что может быть следствием уменьшения концентрации алкенов в контактном газе, являющихся основными предшественниками кокса в процессах дегидрирования [5, 38, 39].

Таким образом, процедура обработки алюмохромовых катализаторов дегидрирования смесью воздух–пар при прокаливании оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на их физико-химические и эксплуатационные характеристики. С одной стороны, разложение соединений Cr(VI) и, вероятно, дезактивация кислотных центров на поверхности Al_2O_3 под действием водяного пара способствуют снижению количества кокса, образующегося в ходе дегидрирования. Эффективность

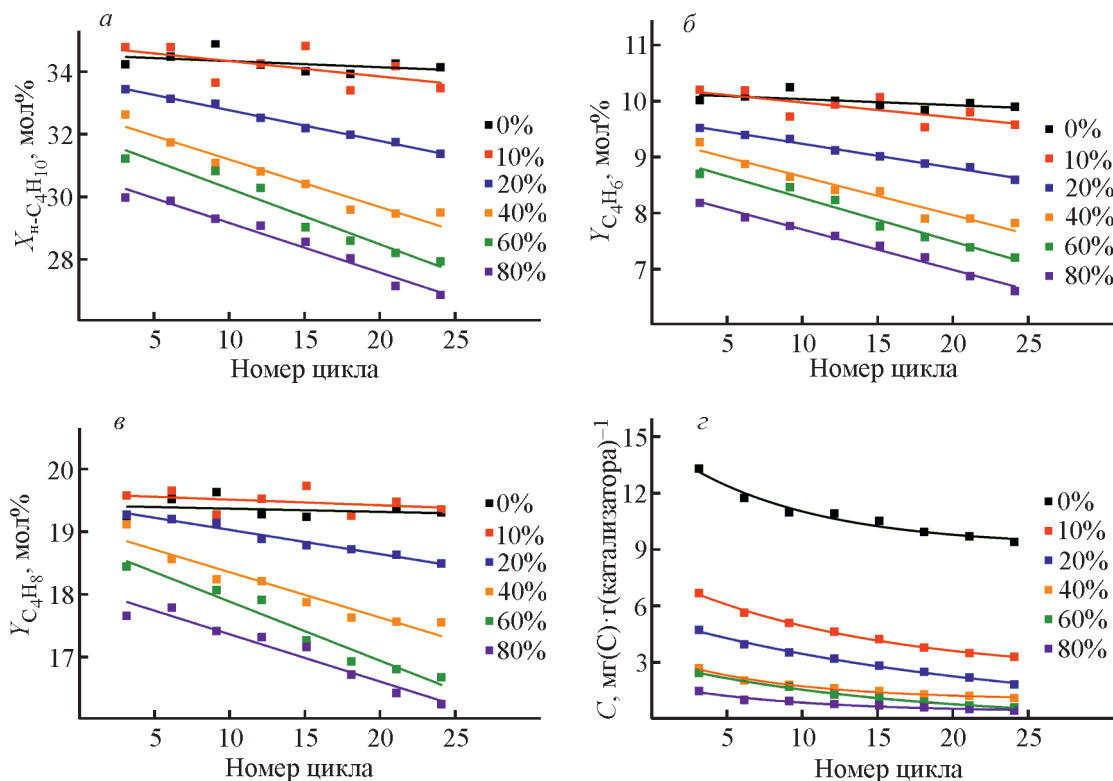


Рис. 4. Параметры активности в реакции дегидрирования *n*-бутана алюмохромовых катализаторов, содержащих 13 мас% хрома и прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об%).

a — конверсия *n*-бутана, *b* — выход бутадиена-1,3, *v* — выход бутенов, *z* — накопление кокса.

этих процессов высока уже при малых содержаниях водяного пара (~10 об%). С другой — паровоздушная обработка снижает активную поверхность катализатора вследствие уменьшения количества дисперсного рентгеноаморфного Cr_2O_3 и образования окристаллизованного $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Это влечет за собой как снижение начальной активности, так и увеличение скорости снижения активности от цикла к циклу при циклическом режиме испытаний. Наличие двух качественно различных эффектов применения паровоздушной обработки на стадии прокаливания алюмохромовых катализаторов исключает возможность существования широкого диапазона составов паровоздушной смеси, который позволял бы увеличить выход продуктов дегидрирования и снизить выход кокса [14, 15]. Существует оптимальный состав смеси воздух–пар, который позволяет уменьшить количество накапливаемого кокса без существенного влияния на выход целевого продукта дегидрирования. Согласно полученным результатам, при температуре 750°C оптимальное содержание паров воды в атмосфере прокаливания близко к 10 об%.

Выводы

Использование в качестве атмосферы прокаливания алюмохромовых катализаторов дегидрирования

смеси воздух–водяной пар вместо воздуха позволяет понизить выход кокса при дегидрировании, а также приводит к уменьшению содержания Cr(VI) . Поскольку выход кокса и содержание Cr(VI) являются важными технологическими параметрами процессов дегидрирования с участием алюмохромовых катализаторов и подлежат контролю, добавление в атмосферу прокаливания катализаторов водяного пара представляет собой эффективный и простой способ управления данными параметрами. Однако существует оптимальное содержание водяного пара в паровоздушной смеси, при котором снижение поверхности нанесенного оксида хрома(III), интенсифицируемое водяным паром, не оказывает существенного влияния на каталитическую активность. При температуре прокаливания, равной 750°C, достаточно ввести 10 об% пара, чтобы примерно в 2 раза уменьшить содержание Cr(VI) и количество накапливаемого кокса в реакции дегидрирования *n*-бутана при 593°C.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. С. В. Черепановой, к.ф.-м.н. Т. В. Лариной, Т. Я. Ефименко за участие в исследовании образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Назимов Даниил Андреевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6094-241X>

Климов Олег Владимирович, к.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>

Сайко Анастасия Васильевна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7569-3268>

Носков Александр Степанович, д.т.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

Список литературы

- [1] *Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 20. P. 10613–10653. <https://doi.org/10.1021/cr5002436>
- [2] *Sanfilippo D.* Dehydrogenations in fluidized bed: Catalysis and reactor engineering // *Catal. Today.* 2011. V. 178. N 1. P. 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.013>
- [3] *Busca G.* Structural, surface, and catalytic properties of aluminas // *Adv. Catal.* 2014. V. 57. P. 319–404. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800127-1.00003-5>
- [4] *Nazimov D. A., Klimov O. V., Danilova I. G., Trukhan S. N., Saiko A. V., Cherepanova S. V., Chesalov Y. A., Martyanov O. N., Noskov A. S.* Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts // *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.006>
- [5] *Gorriz O. F., Cortes Corberan V., Fierro J. L. G.* Propane dehydrogenation and coke formation on chromia-alumina catalysts: Effect of reductive pretreatments // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. N 12. P. 2670–2674. <https://doi.org/10.1021/ie00012a007>
- [6] *Rodemerck U., Kondratenko E. V., Otroshchenko T., Linke D.* Unexpectedly high activity of bare alumina for non-oxidative isobutane dehydrogenation // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. N 82. P. 12222–12225. <https://doi.org/10.1039/C6CC06442F>
- [7] *Rombi E., Cutrufello M. G., Solinas V., Rossi S. De, Ferraris G., Pistone A.* Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *Appl. Catal. A.* 2003. V. 251. N 2. P. 255–266. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00308-9)
- [8] *Cavani F., Koutyrev M., Trifirò F., Bartolini A., Ghisletti D., Iezzi R., Santucci A., Del Piero G.* Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catal.* 1996. V. 158. N 1. P. 236–250. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0023>
- [9] *Nazimov D. A., Klimov O. V., Saiko A. V., Trukhan S. N., Glazneva T. S., Prosvirin I. P., Cherepanova S. V., Noskov A. S.* Effect of the K loading on effective activation energy of isobutane dehydrogenation over chromia/alumina catalysts // *Catal. Today.* 2021. V. 375. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.005>
- [10] *Bocanegra S. A., Castro A. A., Guerrero-Ruiz A., Scelza O. A., De Miguel S. R.* Characteristics of the metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃ catalysts for light paraffins dehydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 118. N 3. P. 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.004>
- [11] *Wang G., Song N., Lu K., Wang W., Bing L., Zhang Q., Fu H., Wang F., Han D.* Ca-doped CrO_x/γ-Al₂O₃ catalysts with improved dehydrogenation performance for the conversion of isobutane to isobutene // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 11. P. 968. <https://doi.org/10.3390/catal9110968>
- [12] *Masson J., Bonnier J. M., Duvigneaud P. H., Delmon B.* Heterogeneous structures in promoted chromia + alumina dehydrogenation catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1977. V. 73. P. 1471–1479. <https://doi.org/10.1039/F19777301471>
- [13] *Rombi E., Gazzoli D., Cutrufello M. G., De Rossi S., Ferino I.* Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. N 17. P. 5576–5580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.151>
- [14] Pat. US 2399678A (publ. 1946). Catalysis.
- [15] Pat. US 2419997A (publ. 1947). Catalytic dehydrogenation of aliphatic hydrocarbons.
- [16] *Jóźwiak W. K., Dalla Lana I. G.* Interactions between the chromium oxide phase and support surface; redispersion of α-chromia on silica, alumina and magnesia // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. N 15. P. 2583–2589. <https://doi.org/10.1039/a608563f>
- [17] *McDaniel M. P.* The state of Cr(VI) on the Phillips polymerization catalyst: IV. Saturation coverage // *J. Catal.* 1982. V. 76. N 1. P. 37–47. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90234-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90234-2)
- [18] *Bartholomew C. H.* Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A.* 2001. V. 212. N 1–2. P. 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)

- [19] *Anderson P. J., Morgan P. L.* Effects of water vapour on sintering of MgO // *Trans. Faraday Soc.* 1964. V. 60. P. 930–937. <https://doi.org/10.1039/TF9646000930>
- [20] *Arai H., Machida M.* Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion // *Appl. Catal. A.* 1996. V. 138. N 2. P. 161–176. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00294-4)
- [21] *Fridman V. Z., Xing R., Severance M.* Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts // *Appl. Catal. A.* 2016. V. 523. P. 39–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.008>
- [22] Pat. US 8680357B1 (publ. 2014). Dehydrogenation catalyst.
- [23] *Airaksinen S. M. K., Krause A. O. I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K. J., Guerrero-Pérez M. O., Bañares M. A.* Reduction of chromia/alumina catalyst monitored by DRIFTS-mass spectrometry and TPR-Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. N 20. P. 4371–4377. <https://doi.org/10.1039/B305802F>
- [24] *Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., Jehng J.-M., Wachs I. E., Cho S. J., Ryoo R., Kijlstra S., Poels E.* Combined DRS–RS–EXAFS–XANES–TPR study of supported chromium catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. N 18. P. 3245–3253. <https://doi.org/10.1039/FT9959103245>
- [25] *Kanervo J. M., Krause A. O. I.* Characterisation of supported chromium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data // *J. Catal.* 2002. V. 207. N 1. P. 57–65. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3531>
- [26] *Weckhuysen B. M., Ridder L. M. De, Schoonheydt R. A.* A quantitative diffuse reflectance spectroscopy study of supported chromium catalysts // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. N 18. P. 4756–4763. <https://doi.org/10.1021/j100120a030>
- [27] *Егорова С. Р., Бекмухамедов Г. Э., Ламберов А. А.* Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов // *Кинетика и катализ.* 2013. Т. 54. № 1. С. 51–60. <https://doi.org/10.7868/S0453881113010073>
[*Egorova S. R., Bekmukhamedov G. E., Lamberov A. A.* Effect of high-temperature treatment on the properties of an alumina-chromium catalyst for the dehydrogenation of lower paraffins // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. N 1. P. 49–58. <https://doi.org/10.1134/S0023158413010072>].
- [28] *Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A.* Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catal. Today.* 1999. V. 51. N 2. P. 223–232. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00047-4)
- [29] *Puurunen R. L., Weckhuysen B. M.* Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 210. N 2. P. 418–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3686>
- [30] *Fridman V. Z., Xing R.* Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface // *Appl. Catal. A.* 2017. V. 530. P. 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.024>
- [31] *Fridman V. Z., Xing R.* Deactivation Studies of the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalysts under cyclic redox conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 28. P. 7937–7947. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01638>
- [32] *Hakuli A., Kytökivi A., Krause A. O. I., Suntola T.* Initial activity of reduced chromia/alumina catalyst in n-butane dehydrogenation monitored by on-line FT–IR gas analysis // *J. Catal.* 1996. V. 161. N 1. P. 393–400. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0197>
- [33] *De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Cimino A., Indovina V.* Propane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts // *Appl. Catal. A.* 1992. V. 81. N 1. P. 113–132. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80264-D](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80264-D)
- [34] *De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M. C., Indovina V.* Propane dehydrogenation on chromia/silica and chromia/alumina catalysts // *J. Catal.* 1994. V. 148. N 1. P. 36–46. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1183>
- [35] *Hakuli A., Kytökivi A., Krause A. O. I.* Dehydrogenation of i-butane on CrO_x/Al₂O₃ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 190. N 1–2. P. 219–232. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00310-5)
- [36] *Weckhuysen B. M., Ridder L. M. De, Grobet P. J., Schoonheydt R. A.* Redox behavior and dispersion of supported chromium catalysts // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 1. P. 320–326. <https://doi.org/10.1021/j100001a048>
- [37] *Matsunaga Y.* Oxidation of chromia supported on alumina // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1957. V. 30. N 8. P. 868–872. <https://doi.org/10.1246/bcsj.30.868>
- [38] *Dumez F. J., Froment G. F.* Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. kinetics, catalyst coking, and reactor design // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1976. V. 15. N 2. P. 291–301. <https://doi.org/10.1021/i260058a014>
- [39] *Airaksinen S. M. K., Bañares M. A., Krause A. O. I.* In situ characterisation of carbon-containing species formed on chromia/alumina during propane dehydrogenation // *J. Catal.* 2005. V. 230. N 2. P. 507–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.005>