

## Литература

1. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI. № 4. С. 38.
2. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 4. С. 34.
3. Пармон В.Н., Носков А.С., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Нефтепереработка и нефтехимия. Технико-экономические аспекты прогрессивных технологий. Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. С. 99.
4. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Дуплякин В.К., Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М. // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 3.
5. Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М., Сысоев В.А., Белый А.С., Дуплякин В.К., Кирьянов Д.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 5. С. 27.
6. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 54.
7. Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 11.
8. Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Пашков В.В., Затолокина Е.В., Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2009. № 1. С. 42.

УДК 66.094.258.097 + 66.097.3

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКИСНОКРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР НА АКТИВНОСТЬ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

© 2013 г. Г.Э. Бекмухамедов,  
С.Р. Егорова, А.А. Ламберов

Казанский (Приволжский) федеральный университет

## Введение

Проблема качественной переработки углеводородного сырья, неразрывно связанная с необходимостью снижения энергетических затрат и вредных выбросов в атмосферу на нефтехимических производствах, делает актуальным вопрос создания селективных каталитических систем, сохраняющих свои характеристики в высокотемпературных условиях эксплуатации. Например, на установках дегидрирования  $C_4$ – $C_5$ -парафинов до соответствующих

олефинов в псевдооживленном слое эксплуатируется микросферический алюмохромовый катализатор, подвергающийся кратковременному воздействию высоких температур (более 900 °С).

Для улучшения эксплуатационных показателей и термической устойчивости алюмохромовых катализаторов дегидрирования предлагается введение добавок — модификаторов и промоторов, например циркония, олова или фосфора. Так, добавление циркония снижает льюисовскую кислотность катализатора, и вследствие этого возрастает его селективность [1]. Олово в составе алюмохромового катализатора в количестве 1–3 мас.% уменьшает содержание хрома (VI) [2], в результате чего возрастает селективность катализатора в дегидрировании пропана. В работе [3] исследовано влияние фосфора

**Бекмухамедов Г.Э.** – инженер Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел./факс: +7 (843) 231-53-46.  
E-mail: Gijjaz413@yandex.ru

**Егорова С.Р.** – канд. хим. наук, доцент того же университета.  
Тел./факс тот же. E-mail: Segorova@rambler.ru

**Ламберов А.А.** – д-р техн. наук, проф. того же университета.  
Тел./факс тот же. E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru

на состояние хрома в алюмохромовом катализаторе окислительного дегидрирования низших парафинов. Установлено, что введение фосфора уменьшает степень агрегации соединений хрома и замедляет процесс их агломерации, что способствует равномерному распределению хрома на поверхности носителя и образованию кислородных соединений Cr(III) в некристаллической форме. В результате этого активность и селективность катализатора в реакции окислительного дегидрирования пропана увеличивается.

В отечественных и зарубежных патентах широко описано улучшение свойств алюмохромовых катализаторов путем модифицирования соединениями кремния [4–17]. Отмечается, что введение кремния в количестве 0,1–10 % повышает не только активность, селективность [4–17], но и термостабильность [4, 5, 16, 17] катализатора. В то же время в указанных работах не исследованы структурные характеристики и поверхностное распределение кремния в катализаторе, а также его влияние на природу активного компонента.

Целью настоящей работы явилось изучение структуры закрепленных окиснокремниевых фрагментов на поверхности алюмохромового катализатора в интервале концентраций кремния 0,5–3,6 мас.%, а также их влияния на поверхностную кислотность и природу формирующихся типов хрома и каталитические свойства катализаторов в реакции дегидрирования изобутана.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись микросферические алюмохромовые катализаторы с размером гранул от 40 до 200 мкм. Для синтеза катализаторов дегидрирования изобутана использовали монофазный бемитный носитель, полученный по технологии последовательных термической и гидротермальной обработок тригидроксида алюминия в промышленных условиях [18] в автоклаве в течение 3 ч при 195 °С. Введение кремния в состав катализатора осуществляли методом пропитки носителя золей кремниевой кислоты по влагопоглощению. Катализатор готовили пропиткой носителя водным раствором хромового ангидрида и карбоната калия и последующей сушкой в вакууме. Носитель помещали в камеру роторно-вакуумного испарителя и дегазировали. Затем дозировали водные растворы предшественников активного компонента (хромо-

вого ангидрида) и промотора (карбоната калия) при остаточном давлении около 30 мм рт. ст. в количестве, соответствующем влагоемкости носителя. После пропитки катализатор сушили в вакууме при остаточном давлении 10–30 мм рт. ст., а затем проводили его термоактивацию. Содержание хрома в катализаторе — 6,2 мас.%, калия — 0,7 мас.%.

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

Содержание кремния в катализаторе определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Clevor C31 («ЭЛЕРАН», Россия). Калибровочные кривые сделаны по стандартным образцам, представляющим собой смеси оксидов алюминия, хрома, кремния и калия.

Для измерения удельной площади поверхности ( $S_{уд}$ ) и объема пор ( $V_p$ ) по адсорбции-десорбции азота использовали универсальный анализатор Autosorb iQ MP (Quantachrome, США).  $S_{уд}$  рассчитывали исходя из площади поверхности молекулы азота 0,162 нм<sup>2</sup>, плотности азота в нормальном жидком состоянии 0,808 г/см<sup>3</sup>. Точность измерения  $S_{уд}$  составила ±3 %. Изотермы адсорбции получены при –196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета — Джойнера — Хайленда. Точность измерения составила ±13 %.

Содержание Cr(VI) определяли следующим образом: к навеске катализатора (0,4–0,6 г) приливали раствор серной кислоты, пирофосфата натрия, перемешивали. Затем приливали раствор иодида калия, перемешивали и выдерживали в темноте 5 мин. Выделившийся свободный йод титровали раствором тиосульфата в присутствии крахмала до обесцвечивания раствора.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получены на модернизированном автоматическом рентгеновском дифрактометре на базе серийного «ДРОН-2» с независимым вращением образца и счетчика с использованием длинноволнового излучения  $CuK_{\alpha}$  с графитовым монохроматором. Диапазон углов  $2\theta$  составлял от 5 до 95°. Режим записи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА. В качестве эталона для определения размеров кристаллитов использовали отоженную медную фольгу. Иден-

тификацию проводили в соответствии с наличием в спектре дифракционных линий кристаллических фаз  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD № 66559),  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD № 82504),  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD № 82604),  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICSD № 31545).

Образцы катализатора были исследованы методом твердотельного ЯМР  $^{29}\text{Si}$  при вращении образцов под магическим углом с частотой 5 кГц.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектры катализаторов регистрировали на спектрометре Avance 400 (Bruker, Германия) при рабочей частоте 79,5 МГц со спектральным разрешением 48,83 Гц.

Поверхностная кислотность алюмохромовых катализаторов была определена методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД- $\text{NH}_3$ ) на приборе проточного типа с детектором по теплопроводности ChemBet Pulsar (Quantachrome, США). Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 100 °С. После адсорбции выполняли отдувку физически сорбированного аммиака гелием при 100 °С в течение 30 мин. Затем проводили охлаждение образца до комнатной температуры в потоке гелия. Термопрограммированную десорбцию проводили от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 К/мин. Расчеты данных ТПД аммиака по распределению кислотных центров были выполнены по методике, приведенной в [19].

Спектры комбинационного рассеяния получены на дисперсионном микроспектрофотометре комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific, США). Образцы для исследования располагали на предметном столике микроскопа Olympus VX-51 под объективом с увеличением 50 крат. Для возбуждения использован лазер с длиной волны 532 нм (2-я гармоника Nd-YAG). Диаметр фокусированного лазерного пятна на образце приблизительно равен 1 мкм. Мощность лазера на образце не превышала 10 мВт. Спектры фиксировали в диапазоне сдвигов 100–1100  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ . Каждый спектр получали усреднением 10 экспозиций по 10 с каждая.

УФ-вид-спектры диффузного отражения получены на сканирующем двулучевом спектрофотометре V-650 (Jasco, Япония), соединенном с интегрирующей сферой ISV-722 (Jasco, Япония) диаметром 60 мм, покрытой изнутри  $\text{BaSO}_4$ . В качестве стандарта использовали пластину из  $\text{BaSO}_4$ . Для съемки спектров образцы катализатора и оксида хрома (III) размером 40–100 мкм помещали в держатель с кварцевым окном. Спектры фиксировали в диапазоне

200–800 нм (12 500–50 000  $\text{см}^{-1}$ ) со спектральным разрешением 2 нм. Данные по диффузному отражению образцов катализатора и оксида хрома (III) в УФ-вид-области представлены в виде зависимости функции Кубелки — Мунка от волнового числа.

Содержание углерода в катализаторах определяли на приборе HORIBA EMIA-510 (Япония) с детектором по теплопроводности по методике ASTM D 3663-99 путем сжигания пробы катализатора массой около 1 г в токе кислорода при температуре 1450 °С в течение 60 с.

Катализаторы испытывали в реакции дегидрирования изобутана на лабораторной автоматизированной каталитической установке в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Параметры работы каталитической установки (температура испарителя и реактора, скорость подачи газов, давление в реакторе) устанавливались и контролировались с помощью программы управления стендом с компьютера. В реактор загружали 2  $\text{см}^3$  катализатора с размером частиц 40–200 мкм. В качестве сырья процесса дегидрирования использовали газообразную смесь 30 об.% промышленной изобутановой фракции в аргоне. Объемная скорость подачи газовой смеси составляла 1800  $\text{ч}^{-1}$ . Расход изобутановой фракции, аргона и воздуха устанавливался с помощью электронных регуляторов расхода газов, управляемых с компьютера. Состав промышленной изобутановой фракции, об.%: изобутан — 99,1, *n*-бутан — 0,6, бутилены — 0,2, пропан — 0,1.

Температуру в слое катализатора контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, поддерживая заданное значение терморегулятором РПН-4 (ИТМ, Россия), также управляемым с помощью компьютера. Точность поддержания температуры  $\pm 0,5$  °С. Перед проведением реакции дегидрирования катализатор активировали при 650 °С в потоке воздуха при объемной скорости 1800  $\text{ч}^{-1}$  в течение 30 мин. Длительность процесса дегидрирования составляла 130 мин. Температура процесса дегидрирования 570 °С. Для каждого образца катализатора выполняли по три цикла процесса дегидрирования с продувкой аргоном в течение 5 мин и последующей регенерацией при 650 °С воздухом с расходом 1800  $\text{ч}^{-1}$  в течение 130 мин между каждым циклом дегидрирования. За результаты анализов каталитической активности принимали данные третьего цикла дегидрирования. После третьего цикла дегидрирования катализатор не подвергался

ли регенерации, реактор охлаждали до комнатной температуры при подаче аргона. В выгруженном из реактора катализаторе определяли содержание углерода.

Углеводородный состав изобутановой фракции и контактного газа контролировали методом газовой хроматографии на приборе ГХ-1000 («Хромос», Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VP-Alumina/KCl (VICI Valco, США). Идентификацию компонентов проводили путем калибровки хроматографа по эталонным веществам. Относительная ошибка определения концентраций компонентов составляла не более 10 %. Содержание  $H_2$ ,  $CH_4$  определяли на хроматографе «ГХ-1000» («Хромос», Россия) с детектором по теплопроводности, используя колонку с NaX. Относительная ошибка определения концентраций компонентов составляла не более 10 %. Данные хроматографического анализа выводились на компьютер, где происходил автоматический расчет состава газовой смеси. По результатам хроматографического анализа рассчитывали:

1) конверсию изобутана по формуле

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

где  $C_{i-C_4H_{10}}^{сырье}$  — концентрация изобутана в сырье, об.%;  $C_{i-C_4H_{10}}^{конт.газ}$  — концентрация изобутана в контактном газе, об.%;  $V^{сырье}$  — объемная скорость изобутанового сырья,  $см^3/мин$ ;  $V^{конт.газ}$  — объемная скорость контактного газа,  $см^3/мин$ .

2) селективность по изобутилену по формуле

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

где  $C_{i-C_4H_8}^{конт.газ}$  — концентрация изобутилена в контактном газе, об.%.

## Обсуждение результатов

### Анализ химического состава и пористой структуры

Согласно [20] на поверхности окисленной формы алюмохромового катализатора присутствуют ионы Cr(III) и Cr(VI). Cr(VI) входит в состав остаточного оксида хрома (VI), а также хроматов алюминия и калия [20]. Данные по содержанию Cr(VI) в катализаторах представлены на рис. 1. С увеличением

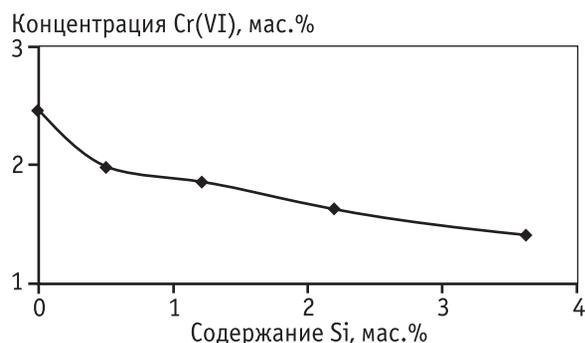


Рис. 1. Зависимость концентрации Cr(VI) в катализаторах от содержания кремния

концентрации кремния в катализаторе отмечается уменьшение содержания Cr(VI).

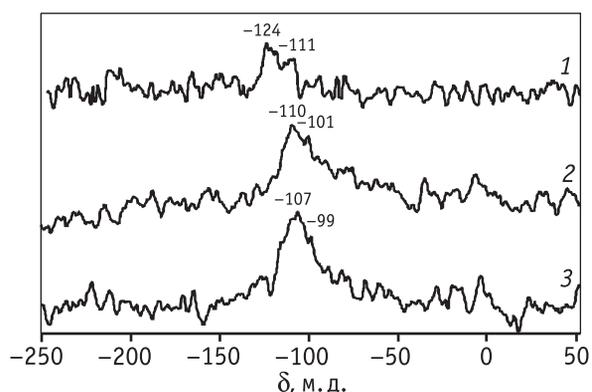
На дифрактограммах исходного и содержащего 0,5–3,6 мас.% кремния катализаторов (не приведены в статье) идентифицируются только сигналы, характерные для  $\gamma-Al_2O_3$ . Дифракционные пики, характерные для окиснокремниевых, цеолитных структур и кристаллического  $\alpha-Cr_2O_3$ , отсутствуют.

Введение кремния в состав катализатора в количестве 0,5–3,6 мас.% практически не влияет на характеристики пористой системы: удельная площадь поверхности содержащих кремний катализаторов варьируется в диапазоне 64–72  $м^2/г$ , порометрический объем катализаторов не изменяется и составляет 0,22  $см^3/г$ .

Ввиду отсутствия трансформаций кристаллической и пористой структуры катализатора можно сделать вывод, что кремний в количестве 0,5–3,6 мас.% распределен преимущественно на поверхности катализатора.

### Исследование катализаторов методом $^{29}Si$ ЯМР

С целью определения природы окиснокремниевых структур в составе алюмохромового катализатора выполнен анализ методом  $^{29}Si$  ЯМР-спектроскопии содержащих кремний образцов. Спектры алюмохромовых катализаторов представлены на рис. 2. Для катализатора с 0,5 мас.% на  $^{29}Si$  ЯМР-спектрах наблюдалась высокая интенсивность шумов, сигналы кремния было сложно идентифицировать, поэтому ЯМР-спектр данного образца не приведен в статье. Образец, содержащий 1,2 мас.% кремния, характеризуется наличием на  $^{29}Si$  ЯМР-спектрах группы сигналов малой интенсивности с химическими сдвигами в области –110...–125 м. д. Согласно литературным данным эти сигналы со-



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  алюмохромовых катализаторов с различным содержанием кремния, мас. %:  
1 – 1,2; 2 – 2,2; 3 – 3,6

ответствуют окиснокремниевым структурным элементам  $Q^4$  [21–25]. Значение надстрочного индекса (в данном случае «4») обозначает количество групп ( $-\text{OSi}$ ), окружающих центральный атом кремния [26]. Таким образом, сигналы на ЯМР-спектрах со сдвигами в области  $-110\dots-125$  м. д. соответствуют элементам  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ .

С возрастанием концентрации кремния в катализаторе до 2,2–3,6 мас. % на ЯМР-спектре наблюдается смещение максимумов резонансных сигналов в область  $-100\dots-110$  м. д., а также увеличение их интенсивности. Сигналы при  $-107\dots-110$  и  $-99\dots-101$  м. д. на ЯМР-спектрах образцов с 2,2–3,6 мас. % кремния соответствуют структурам  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  ( $Q^4$ ) и  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{O}-)$  ( $Q^3$ ) соответственно [21–25]. Смещение резонансных сигналов на ЯМР-спектрах в область слабых полей указывает на увеличение степени координации кремния с алюмооксидным носителем [23] и свободными гидроксильными группами [24] в результате формирования на поверхности катализатора участков, покрытых аморфными окиснокремниевыми структурами, а также увеличения занимаемой ими поверхности катализатора.

### Температурно-программированная десорбция аммиака

Распределение окиснокремниевых структур на поверхности алюмохромового катализатора обуславливает изменение таких его характеристик, как кислотные свойства поверхности и состояние активного компонента.

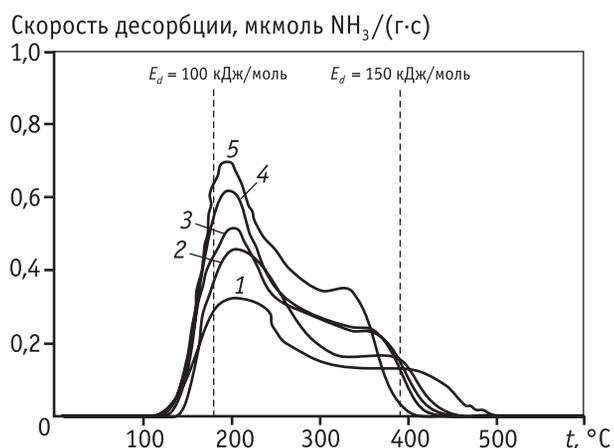
С целью изучения влияния кремния на поверхностную кислотность катализаторов проведены эксперименты по температурно-программированной

десорбции аммиака. Данные анализа кислотных свойств алюмохромовых катализаторов представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Суммарная концентрация кислотных центров исходного алюмохромового катализатора составила 72,4 мкмоль/г. На кривой спектра ТПД аммиака данного образца содержится интенсивный максимум в низкотемпературной области ( $\approx 190$  °С), а также широкое плечо в области 300–500 °С (см. рис. 3). Наиболее сильные кислотные центры катализатора имеют энергию десорбции аммиака 170–

**Таблица 1**  
**Данные ТПД аммиака для алюмохромовых катализаторов**

Содержание кремния, мас. %	Содержание кислотных центров, мкмоль/г (%)			
	Всего	В том числе		
		слабых ( $E_d < 100$ )	средних ( $100 < E_d < 150$ )	сильных ( $E_d > 150$ )
0	72,4	9,4 (12,9)	53,4 (73,8)	9,6 (13,3)
0,5	78,7	9,0 (11,5)	64,3 (81,6)	5,4 (6,9)
1,2	93,7	12,9 (13,8)	78,0 (83,2)	2,8 (3,0)
2,2	102,8	15,7 (15,2)	85,5 (83,2)	1,6 (1,6)
3,6	109,6	13,8 (12,6)	95,6 (87,2)	0,2 (0,2)



**Рис. 3.** Спектры ТПД аммиака для образцов алюмохромовых катализаторов с различным содержанием кремния, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,2; 4 – 2,2; 5 – 3,6

180 кДж/моль. В результате введения в состав катализатора 0,5–3,6 мас.% кремния поверхностная кислотность возрастает до 78,7–109,6 мкмоль/г (см. табл. 1). При этом изменяется характер распределения кислотных центров по силе. С возрастанием концентрации кремния от 0 до 3,6 мас.% на кривых ТПД-спектров увеличивается интенсивность низкотемпературной составляющей в результате образования бренstedовских и льюисовских кислотных центров средней силы [27, 28]. Новые бренstedовские кислотные центры представляют собой гидроксильные группы, связанные с атомами кремния [27]. Также при введении кремния на ТПД-спектрах интенсивность максимума в высокотемпературной области снижается до нуля, что свидетельствует об исчезновении сильных кислотных центров (см. рис. 3). Аналогичный эффект, но при введении кремния в алюмооксидный носитель, наблюдали в работах [27, 28]. Мы предполагаем, что в результате введения кремния уменьшается количество тетраэдрических вакансий, занимаемых атомами алюминия. Как известно, тетраэдрически координированный ион Al(III) является сильным льюисовским кислотным центром [29].

### УФ-вид-спектроскопия

Формирование поверхностных окиснокремниевых фрагментов приводит к трансформациям активного компонента катализатора, которые были исследованы методами электронной и молекулярной спектроскопии.

УФ-вид-спектры алюмохромовых катализаторов содержат полосы поглощения при  $\approx 16\,900$ ,  $\approx 21\,750$  и  $\approx 27\,300\text{ см}^{-1}$ , а также плечо в области  $\approx 31\,000\text{--}45\,000\text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Полосы при  $\approx 16\,900$  и  $\approx 21\,750\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $d-d$ -переходам электрона в ионе Cr(III)<sub>oct</sub> на поверхности катализатора [20, 30, 31]. Сигнал при  $\approx 27\,300\text{ см}^{-1}$  и плечо в области  $\approx 31\,000\text{--}45\,000\text{ см}^{-1}$  обусловлены переносом заряда  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  в моно- и полихроматах [20, 30, 31].

С увеличением содержания кремния от 0 до 3,6 мас.% полоса при  $\approx 27\,300\text{ см}^{-1}$  смещается в коротковолновую область, увеличивается интенсивность сигнала при  $\approx 21\,750\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4). Это может свидетельствовать об уменьшении симметрии поверхностных хроматов, происходящей вследствие повышения степени олигомеризации соединений Cr(VI) в результате формирования полихроматов [20, 32]. В свою очередь монотонное увеличение интенсивности сигнала при  $\approx 16\,900\text{ см}^{-1}$  с возрастанием

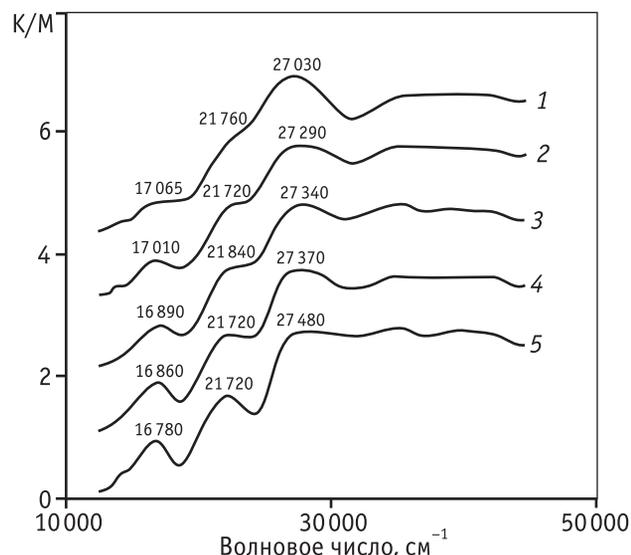


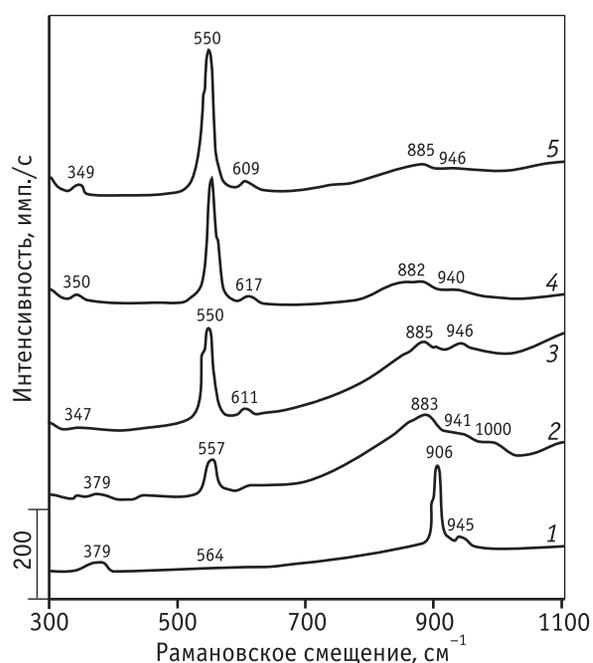
Рис. 4. УФ-вид-спектры диффузного отражения алюмохромовых катализаторов с различным содержанием кремния, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,2; 4 – 2,2; 5 – 3,6

концентрации кремния характеризует увеличение поверхностной концентрации Cr(III)<sub>oct</sub> [33]. Уменьшение интенсивности сигнала при  $\approx 27\,300\text{ см}^{-1}$ , характерного для моно- и полихроматов [20], свидетельствует о снижении содержания Cr(VI).

### Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния алюмохромовых катализаторов приведены на рис. 5. КР-спектр исходного алюмохромового катализатора показывает присутствие на поверхности гидратированных дихроматов (КР-сигналы при 906 и 945  $\text{см}^{-1}$  [34]), а также Cr(III)<sub>oct</sub>, о чем свидетельствует слабый сигнал при 564  $\text{см}^{-1}$  [31, 34] (см. рис. 5, спектр 1). Введение 0,5–1,2 мас.% кремния сопровождается возрастанием интенсивности сигнала при  $\approx 550\text{ см}^{-1}$ , уменьшением интенсивности сигнала при 905 и 948  $\text{см}^{-1}$  и появлением характерных для дегидратированных полихроматов сигналов в области 611, 850–900 и 1000  $\text{см}^{-1}$  [34] (см. рис. 5, спектры 2, 3). С ростом концентрации кремния до 2,2–3,6 мас.% увеличивается интенсивность сигналов Cr(III)<sub>oct</sub> при 350 и 550  $\text{см}^{-1}$  [35], уменьшаются сигналы моно- и полихроматов в области 800–1000  $\text{см}^{-1}$  [31] (см. рис. 5, спектры 4, 5).

Таким образом, рост интенсивности сигналов электронных переходов в Cr(III)<sub>oct</sub> на УФ-вид-спектрах катализатора (см. рис. 4), а также колебаний связи Cr(III)<sub>oct</sub> – O на КР-спектрах (см. рис. 5) с увеличением содержания кремния в катализаторе



**Рис. 5.** КР-спектры алюмохромового катализатора с различным содержанием кремния, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,2; 4 – 2,2; 5 – 3,6

ре свидетельствует о возрастании поверхностной концентрации соединений Cr(III), вероятно, в виде кластеров оксида хрома (III) [31]. Также соглас-

но данным УФ-вид- и КР-спектроскопии введение кремния в состав катализатора обуславливает преимущественное формирование поверхностных полихроматов, трансформирующихся в восстановительной среде реакции в кислородные соединения хрома (III).

### Каталитические испытания

Результаты исследования каталитических свойств приведены в табл. 2. Исходный катализатор в условиях реакции дегидрирования при 570 °С в первые 30–80 мин характеризуется конверсией изобутана, равной 48,5–48,9 %. С увеличением длительности до 130 мин активность катализатора как в реакции дегидрирования изобутана, так и крекинга углеводородов, уменьшается, что обусловлено блокировкой поверхности углеродными отложениями.

В результате введения в катализатор 0,5–3,6 мас. % кремния улучшаются его каталитические свойства — увеличиваются конверсия изобутана и селективность по изобутилену. Возрастание дегидрирующей способности может объясняться модифицированием поверхности катализатора вследствие формирования окиснокремниевых структур. Как известно из литературы, гидратированная поверхность оксида алюминия имеет потенциал нулевого

Таблица 2

### Результаты испытаний катализаторов в реакции дегидрирования изобутана ( $t_p = 570\text{ }^\circ\text{C}$ )

C(Si), мас. %	$\tau$ , мин	Состав контактного газа, об. %					X, %	$S_{i-C_4H_8}$ , %	C, мас. %
		H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5+</sub>			
0	30	31,6	3,2	34,4	30,8	0	48,5	95,3	0,48
	80	31,9	3,0	34,0	31,1	0	48,9	95,5	
	130	30,1	2,8	37,8	29,3	0	44,9	95,5	
0,5	30	32,7	2,9	32,6	31,8	0	50,6	95,9	0,42
	80	33,2	2,5	32,0	32,2	0,1	51,2	96,4	
	130	30,3	2,4	37,7	29,6	0	45,0	96,3	
1,2	30	33,4	2,5	31,7	32,4	0	51,6	96,3	0,32
	80	34,9	2,2	29,1	33,8	0	54,6	97,0	
	130	32,4	2,2	33,8	31,6	0	49,2	96,7	
2,2	30	35,0	2,2	29,1	33,7	0	54,5	96,9	0,30
	80	35,2	1,9	28,8	34,0	0,1	54,9	97,2	
	130	33,5	1,7	32,3	32,5	0	50,9	97,5	
3,6	30	35,0	2,1	29,0	33,8	0,1	54,6	96,8	0,27
	80	33,7	1,8	31,8	32,7	0	51,4	97,1	
	130	31,8	1,6	35,7	30,9	0	47,1	97,2	

заряда  $pH = 8,5...9$  [36], в то время как гидратированная поверхность оксида кремния является намного более кислой [37]. Поэтому на последней реакция  $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$  смещена в сторону образования ди- и полихроматов. Следовательно, при формировании окиснокремниевых фрагментов увеличивается степень полимеризации поверхностных хроматов, уменьшается количество ионов хрома, связанных с поверхностью носителя посредством связей  $Al-O-Cr$  и  $Si-O-Cr$ . В результате термоактивации катализатора на поверхности носителя стабилизируется меньшее количество соединений  $Cr(VI)$  (см. рис. 1), формируется больше кислородных соединений  $Cr(III)$  (подтверждено УФ-вид- и КР-спектроскопией, см. рис. 4, 5). Многие авторы [20, 38–47] связывают активность алюмохромового катализатора в дегидрировании парафинов с ионами  $Cr(III)$ , возможно, в виде дисперсного оксида хрома (III) [20], называемого также кластерами оксида хрома (III) [31, 43]. Например, в работе [38] наблюдали пропорциональную зависимость между концентрацией фиксируемых методом *in situ* УФ-вид-спектроскопии ионов  $Cr(III)$  и активностью в дегидрировании изобутана. Вероятно, поэтому в результате увеличения концентрации ионов  $Cr(III)$  в катализаторе при введении 0,5–3,6 мас.% кремния дегидрирующая способность катализатора увеличивается.

Трансформация поверхности катализатора при формировании окиснокремниевых структур обуславливает изменения его кислотных свойств: с увеличением содержания кремния от 0 до 3,6 мас.% происходит постепенное исчезновение наиболее сильных кислотных центров и уменьшение концентрации кислотных центров, характеризующихся энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль (см. рис. 3 и табл. 1). Вероятно, это обусловлено уменьшением в катализаторе количества тетраэдрически-координированных атомов алюминия, являющихся сильными льюисовскими кислотными центрами. Как известно, сильные кислотные центры катализаторов на основе оксида алюминия участвуют в побочных реакциях крекинга углеводородов [27]. Таким образом, в результате введения кремния и увеличения его содержания наблюдается снижение скорости крекинга углеводородов и возрастание селективности по изобутилену при дегидрировании изобутана на кремнийсодержащих катализаторах (см. табл. 2).

Вероятно, увеличение концентрации кислотных центров средней силы (см. рис. 3 и табл. 1) также ока-

зывает положительный эффект на дегидрирующую способность катализаторов. Первой стадией процесса дегидрирования согласно гетеролитическому механизму является адсорбция молекулы парафина на координационно-ненасыщенном ионе  $Cr(III)$  в результате донорно-акцепторного взаимодействия, когда неподеленная электронная пара углеводорода занимает свободную орбиталь иона  $Cr(III)$  [48]. Таким образом, в данном случае ион  $Cr(III)$  выступает в качестве льюисовского кислотного центра, и чем выше адсорбционная способность катализатора к молекуле парафина, тем выше его активность в реакции дегидрирования. В работах [27, 49] именно кислотным центрам средней силы приписывается участие в адсорбции молекулы насыщенного углеводорода. На основе вышеизложенного можно заключить, что увеличение концентрации кислотных центров средней силы может обуславливать возрастание дегидрирующей активности катализатора.

Образец с 0,5 мас.% кремния показывает близкую к исходному катализатору устойчивость дегидрирующей способности во времени. Так, конверсия изобутана в его присутствии снижается с 51 до 45 % с увеличением длительности процесса от 80 до 130 мин. Такое поведение катализатора во времени указывает на близкую степень распределения активных центров дегидрирования на поверхности исходного и содержащего 0,5 мас.% катализатора. Дегидрирующие свойства образцов с 1,2–2,2 мас.% кремния более устойчивы во времени. Это может объясняться меньшей степенью блокировки активных центров углеродными отложениями в результате формирования поверхностных окиснокремниевых структур и соответствующего уменьшения концентрации сильных кислотных центров, активных в реакциях уплотнения углеводородов [50].

Образец катализатора, содержащий 3,6 мас.% кремния, имеет наибольшую степень покрытия поверхности окиснокремниевыми элементами, что подтверждается интенсивностью сигналов, соответствующих окиснокремниевым элементам  $Q^3$  и  $Q^4$ , на ЯМР-спектре (см. рис. 2, спектр 3). В связи с этим отмечается наибольшая поверхностная концентрация ионов  $Cr(III)$ , предположительно в виде кластеров оксида хрома (III) [31, 43], в данном катализаторе (см. рис. 4, 5, спектр 5), которая, вероятно, и является причиной высокой активности катализатора в первые минуты процесса дегидрирования. Однако с увеличением времени дегидрирования наблюдается уменьшение конверсии изобутана

(см. табл. 2). Отсутствие индукционного периода в катализаторе с 3,6 мас.% кремния объясняется минимальным содержанием Cr(VI) в рассматриваемом ряду образцов. Вероятно, для данного катализатора с увеличением длительности процесса эффект блокировки активных центров дегидрирования высокомолекулярными углеродными отложениями оказывает большее влияние на дегидрирующую активность по сравнению с эффектом восстановления соединений Cr(VI) в активную фазу ионов хрома (III).

Выход C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-углеводородов на катализаторе, содержащем 3,6 мас.% кремния, является наименьшим в рассматриваемом ряду. Это объясняется исчезновением самых сильных кислотных центров и минимальной в рассматриваемом ряду концентрацией кислотных центров с энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль (см. рис. 3, табл. 1), что обусловлено наибольшей степенью покрытия поверхности окиснокремниевыми структурами и соответствующим уменьшением поверхностной концентрации льюисовских кислотных центров оксида алюминия.

## Заключение

Исследовано влияние поверхностных окиснокремниевых структур, формирующихся при введении 0,5—3,6 мас.% кремния, на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, такие как кислотные свойства его поверхности и состояние активного компонента.

При введении 0,5—3,6 мас.% кремния в катализаторе уменьшается содержание Cr(VI), его кристаллическая и пористая структура при этом практически не изменяются, удельная площадь поверхности и объем пор сходны для исходного и содержащих кремний катализаторов.

В катализаторе с 0,5—1,2 мас.% кремния он распределяется по поверхности в виде структурных элементов Si(OSi)<sub>4</sub>. С увеличением содержания кремния до 2,2—3,6 мас.% согласно данным <sup>29</sup>Si ЯМР-спектроскопии возрастает степень координации окиснокремниевых частиц с поверхностью оксида алюминия и свободными гидроксильными группами в результате увеличения степени распределения данных частиц и их аморфизации.

Закрепление кислородных соединений кремния обуславливает трансформацию состояния активного компонента, а именно: увеличение поверхностной концентрации ионов Cr(III). Одновременно с этим увеличивается поверхностная кислотность за

счет формирования льюисовских и бренстедовских кислотных центров средней силы. Также наблюдается исчезновение сильных кислотных центров в результате уменьшения количества атомов алюминия в тетраэдрических вакансиях, являющихся сильными льюисовскими кислотными центрами.

Трансформация поверхности алюмохромового катализатора при введении кремния приводит к изменениям каталитических свойств. Дегидрирующая активность катализаторов возрастает, вероятно, вследствие увеличения поверхностного содержания соединений Cr(III), предположительно в виде кластеров оксида хрома (III) [31, 43]. При этом уменьшается концентрация сильных кислотных центров, и соответственно снижается выход продуктов крекинга углеводородов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.*

## Литература

1. Korhonen S., Airaksinen S. et al. // *Applied Catalysis A*. 2007. № 333. P. 30.
2. Cabrera F., Ardisson D. et al. // *Catalysis Today*. 2008. Vol. 133—135. P. 800.
3. Khatib S.J., Fierro J.L.G. et al. // *Top Catalysis* 2009. Vol. 52. P. 1459.
4. Патент 2200143 РФ. Катализатор для дегидрирования углеводородов и способ его получения. Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г., Мельникова О.М., Сотников В.В. Дата поступления заявки 28.09.2001. Оpubл. 10.03.2003.
5. Патент 2148430 РФ. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов и способ его получения. Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г., Мельникова О.М., Сотников В.В. Дата поступления заявки 28.09.1999. Оpubл. 10.05.2000.
6. Патент 2156233 РФ. Способ получения олефиновых углеводородов. Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Титов В.И. Дата поступления заявки 04.08.1999. Оpubл. 20.09.2000.
7. Патент 2127242 РФ. Способ получения олефиновых углеводородов. Йещци Р., Бартолини А., Буономо Ф. Дата поступления заявки 29.07.1997. Оpubл. 10.03.1999.
8. Патент 2287366 РФ. Катализатор для дегидрирования углеводородов и способ его получения. Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г. Дата поступления заявки 28.09.1999. Оpubл. 20.11.2006.
9. Патент 2167709 РФ. Катализатор для дегидрирования

- парафиновых углеводородов. Котельников Г.Р., Титов В.И., Золотовский Б.П., Беспалов В.П., Буянов Р.А. Дата поступления заявки 21.02.00. Оpubл. 27.05.01.
10. Патент 2176157 РФ. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов. Котельников Г.Р., Титов В.И., Лаврова Л.А. Дата поступления заявки 04.12.00. Оpubл: 27.11.01.
  11. Патент 2160634 РФ. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов. Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Титов В.И., Золотовский Б.П. Дата поступления заявки 04.08.1999. Оpubл. 20.12.2000.
  12. Патент 97113451 РФ. Способ получения олефиновых углеводородов. Йещи Р., Бартолини А., Буономо Ф.О., Котельников Г.Р., Беспалов В.П. Дата поступления заявки 29.07.1997. Оpubл. 27.04.1999.
  13. Патент 677194 СССР. Способ приготовления алюмохромового катализатора. Котельников Г.Р., Патанов В.А., Шипиков И.А., Сироткин Б.В., Михайлов Р.К., Бушин А.М., Кирнос Я.Я., Степанов Г.А., Телятников Г.В., Троицкий А.П., Мытников А.В. Дата поступления заявки 30.11.1970. Оpubл. 10.04.2001.
  14. Патент 637578 EP. Process for preparing light olefins by dehydrogenation of the corresponding paraffins. Iezzi R., Bartolini A., Vuonomo F. Дата поступления заявки 13.11.1993. Оpubл. 08.02.1995.
  15. Патент 7010350 Японии. Способ получения катализатора процесса дегидрирования. Дата поступления заявки 17.06.1985. Оpubл. 08.02.1995.
  16. Патент 4746643 США. Method for the preparation of a catalyst for the dehydrogenation of C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> paraffins. Vuonomo F., Jezzi R., Notari V., Kotelnikov G., Michailov K., Patanov V. Дата поступления заявки 16.06.1986. Оpubл. 24.05.1988.
  17. Патент 6362385 США. Process for obtaining light olefins by the dehydrogenation of the corresponding paraffins. Iezzi R., Bartolini A., Vuonomo F., Kotelnikov G., Беспалов В. Дата поступления заявки 23.07.1998. Оpubл. 26.03.2002.
  18. Егорова С.Р., Катаев А.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 6. С. 48.
  19. Ющенко В.В. // Журнал физической химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
  20. Cavani F., Koutyrev M. et al. // Journal of Catalysis. 1996. № 158. P. 236.
  21. Hideyuki Oka, Hiroshi Ohki // Analytical sciences. 2010. Vol. 26. P. 411.
  22. Satoshi Sato, Toshiaki Sodesawa et al. // Journal of Molecular Catalysis. 1991. Vol. 66. P.
  23. Lippmaa E., Magi M. et al. // Journal of American Chemical Society. 1981. Vol. 103. P. 4992.
  24. Lindblad M., Root A. // Preparation of Catalysts. 1998. Vol. VII. P. 817.
  25. McMillan M., Brinen J.S. et al. // Colloids and Surfaces. 1989. № 38. P. 133.
  26. Engelhardt G., Michel D. High resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. Chichester: John Wiley. P. 485.
  27. Jengo P., Di Serio M. et al. // Applied Catalysis A: General. 1998. № 170. P. 225.
  28. Finocchio E., Busca G. et al. // Catalysis Today. 1997. № 33. P. 335.
  29. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск.: Наука, 1992. 255 с.
  30. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов. М.: Наука, 1976. 266 с.
  31. Weckhuysen B.M., Wachs I.E. et al. // Chem. Rev. 1996. № 96. P. 3327.
  32. Zaki M.I., Fouad N.E. et al. // Applied Catalysis. 1986. № 21. P. 359.
  33. Weckhuysen B.M., Verberckmoes An.A. et al. // Journal of Catalysis. 1997. № 166. P. 160.
  34. Mentasty L.R., Gorriz O.F. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. № 38. P. 396.
  35. Mougin J., Le Bihan T. et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2001. № 62. P. 553.
  36. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия. 1991. 240 с.
  37. Weckhuysen B.M., Schoofs B., Schoonheydt R.A. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1997. № 93(11). P. 2117.
  38. Weckhuysen B.M., Verberckmoes A.A. et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2000. № 151. P. 115.
  39. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. Vol. 5. P. 4371.
  40. Grunert W., Saffert W. et al. // Journal of Catalysis. 1986. Vol. 99. P. 149.
  41. Hakuli A., Kytökivi A. et al. // Journal of Catalysis. 1996. Vol. 161. P. 393.
  42. Hakuli A., Kytökivi A. et al. // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 190. P. 219.
  43. Hakuli A., Harlin M.E. et al. // Journal of Catalysis. 1999. Vol. 184. P. 349.
  44. De Rossi, S., Casaletto et al. // Applied Catalysis A: General. 1998. P. 167. P. 257.
  45. Puurunen R.L., Weckhuysen B.M. et al. // Journal of Catalysis. 2002. Vol. 210. P. 418.
  46. Carra S., Ugo R., Zanderighi L. // Inorganica Chimica Acta Reviews. 1969. Vol. 3. P. 55.

47. Puurunen R.L., Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 213. P. 281.
48. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 35. № 5. С. 1347.
49. Rombi E., Cutrufello M.G. et al. // Applied Catalysis A: General. 2003. № 251. P. 255.
50. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 208 с.

УДК 665.656.02

## ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА

© 2013 г. М.Д. Смоликов<sup>1,3</sup>,  
В.Б. Гончаров<sup>2</sup>, Е.М. Садовская<sup>2</sup>,  
К.В. Казанцев<sup>1</sup>, Е.В. Затолокина<sup>1</sup>,  
Д.И. Кирьянов<sup>1</sup>, Е.А. Паукштис<sup>2</sup>,  
Б.С. Бальжинимав<sup>2</sup>,  
А.С. Белый<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Омский государственный технический университет

### Введение

Реакции скелетной изомеризация алканов лежат в основе процессов получения компонентов экологически чистых бензинов [1]. В последнее время для этих процессов в качестве катализаторов ис-

пользуют твердые кислоты, к числу которых относят цеолиты и оксиды металлов, модифицированные анионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в первую очередь сульфатированный диоксид циркония (SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>), которые проявляют суперкислотные свойства и активно изомеризуют алканы при низких температурах [2, 3]. Однако, несмотря на высокую селективность процесса на SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, эта система быстро дезактивируется с необратимой потерей активности. Введение платины значительно повышает активность и особенно стабильность катализатора Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> в реакции изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub> парафинов в среде водорода [4—6], так как платина способна подавлять процессы коксообразования. Высказывается предположение, что водород, активируясь на платине, диффундирует на носитель, способствуя образованию новых кислотных центров [6—9]. Кроме того, Pt может участвовать в гидридном переносе при изомеризации парафинов на кислотных центрах [10, 11].

В настоящей работе исследовано влияние электронного состояния платины на каталитическую активность кислотного катализатора состава

**Смоликов М.Д.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34.

E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

**Гончаров В.Б.** – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-86-79.

E-mail: GVB@catalysis.ru

**Садовская Е.М.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: sadovsk@catalysis.ru

**Казанцев К.В.** – инженер Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: ogelend@rambler.ru

**Затолокина Е.В.** – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ezat@ihcp.oscsbras.ru

**Кирьянов Д.И.** – технолог того же института. Тел. тот же.

**Паукштис Е.А.** – д-р хим. наук, зав. лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-36-83. E-mail: pau@catalysis.ru

**Бальжинимав Б.С.** – д-р хим. наук, зав. отделом того же института. Тел.: (383) 330-97-70. E-mail: balzh@catalysis.ru

**Белый А.С.** – д-р хим. наук, зав. лабораторией Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34.

E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru