

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.941.8:542.973:546.76

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

### СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОМОЛИБДЕНОВЫХ, ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ И ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

#### 22. НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Настоящая статья является продолжением серии обзоров по структуре и свойствам нанесенных хромсодержащих катализаторов [1-4], и в ней будет рассмотрено влияние различных факторов на каталитические свойства нанесенных оксиднохромовых систем в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов.

Оксиднохромовые композиции стали применяться в качестве катализаторов процессов дегидрирования углеводородов уже в начале прошлого века, но в самых ранних экспериментах использовались, как правило, чистые оксиды хрома [5-9]. Вскоре было установлено, что активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в реакциях дегидрирования углеводородов относительно невысока, что проявляется в значительно меньшей хемосорбции на нем водорода по сравнению с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Наиболее активной оказалась аморфная форма  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которая содержит некоторое количество соединений  $\text{Cr}^{6+}$  [5]. В частности, при неокислительном дегидрировании пропана на оксиде хрома (III) выход пропилена составляет 9-11% (575°C), а выход изобутилена при дегидрировании изобутана – 13% (500°C) [7]. Однако аморфный оксид хрома (III) термически не стабилен, и уже при 350-400°C он довольно быстро переходит в кристаллическую форму ( $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ), обладающую пониженной дегидрирующей активностью вследствие низкой удельной поверхности [5,10].

Дегидрирующая активность и термическая стабильность оксида хрома (III) значительно возрастают при нанесении его на поверхность минеральных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) [5,10,11]. Причем среди различных нанесенных оксидных систем алюмохромовые (АХ) контакты являются одними из наиболее активных катализаторов в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов (табл. 1).

На базе алюмохромовых катализаторов в настоящее время реализовано несколько промышленных процессов дегидрирования алифатических углеводородов (главным образом для получения

олефинов состава  $\text{C}_3\text{-C}_5$ ): Catofin (США), Linde-BASF (ФРГ), Snamprogetti-Yarsintez (Россия-Италия) и ряд других (их подробное описание дано в работах [5,6,19,64]).

#### Дегидрирование углеводородов на алюмохромовых катализаторах

Активность АХ-систем наиболее интенсивно изучалась в реакциях дегидрирования насыщенных углеводородов [5-25]. В реакциях дегидрирования олефинов систематических исследований активности для этих катализаторов практически не проводилось; имеются лишь отрывочные сведения в работах отдельных авторов [7,8,12,20-23].

При дегидрировании насыщенных углеводородов содержание оксида хрома в алюмохромовых катализаторах может варьироваться от 3 до 40 вес.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , но чаще всего в процессах дегидрирования парафинов используют катализаторы с 10-20 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [5-12,18]. Многочисленные

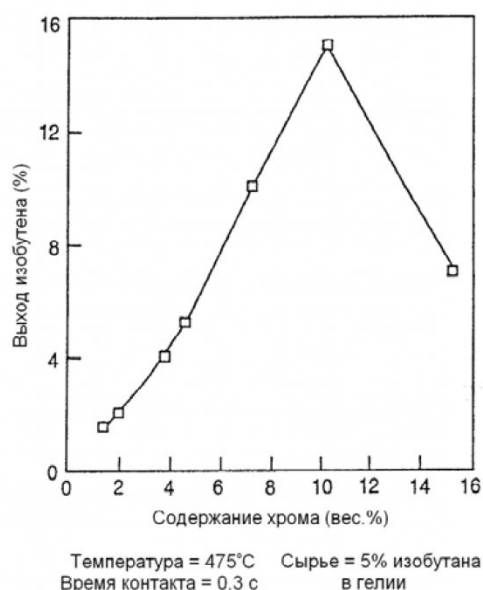


Рис. 1. Изменение выхода изобутена при дегидрировании изобутана на  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах в зависимости от содержания хрома [64].

Таблица 1. Каталитические свойства различных оксидных катализаторов в реакциях дегидрирования алифатических углеводородов (по данным [5,7,10,11,19,23,64])

| Катализатор   | Реакция                | Условия реакции          |  | Выход   | Селективность (%)                                       |         |
|---|------------------------|--------------------------|--|---|---|---------|
|   |                        | Температура (°C)         | Объемная скорость (ч <sup>-1</sup> )   |   |   |         |
| 10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Этан → этилен          | 700                      | 1500   | 28,3 вес.%  | 81,5  |         |
| 25% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Пропан → пропилен      | 550                      | Время контакта 1,1 с   | 23,9 об.%   | 36,7  |         |
| 10% ThO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                        | 600                      | 400  | 14,0 об.%   |   |         |
| 10% MnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                        | 600                      | 400  | 14,0 об.%   |   |         |
| 10% WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                        | 575                      | 800  | 14,2 об.%   | 60,0  |         |
| 10% MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                        | 550                      | 830  | 13,0 об.%   | 74,8  |         |
| 10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |                        | 580                      | 1800   | 31,3 об.%   | 84,0  |         |
| 12,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                        | 550                      | 1200   | 30,1 об.%   | 97,0  |         |
| (10-20%) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(1-5% K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>промышленный |                        | Бутан → бутилен          | 550-600  | 1-3<br>(жидкий C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )         | Конверсия<br>n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>30-40% | 70-80,0 |
| ИМ-2201<br>(промышленный Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                       |                        |                          | 570-590  | 200-250   | 31 масс.%   | 80,0    |
| 19% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Изобутан → изобутилен  | 550                      | 200  | Конверсия<br>i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>30,5%  | 91,0  |         |
| Алюмохромовый промышленный (процесс «Catofin»)  |                        | 525-677<br>(0,1-0,7 бар) |  | Конверсия<br>i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub><br>60-65% | 95,0  |         |
| К-5 (алюмохромовый промышленный)  | Изопентан → изопентен  | 530-550                  | 0,5 (жидкий C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )                                   | 46-48 мол.%   | 70-80   |         |
| MgO   | Бутилен → бутадиен-1,3 | 650                      |  | 17,3 мол.%  |   |         |
| VO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (26% V)   |                        | 600                      |  | 19,9 мол.%  |   |         |
| Кальций-никель-фосфатный (промышленный)   |                        | 620-680                  | 125-175;<br>C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> :H <sub>2</sub> O=1:20 (мол.)        | Конверсия<br>n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>40-50%  | 80-90   |         |
| 0,75% Pt-0,33%<br>Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Изопентен → изопрен    | 550<br>(1,7 бар)         | 2,0;<br>H <sub>2</sub> :i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> =2:1                  | Конверсия<br>i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub><br>20,8%  | 83,9  |         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~20%)-<br>CuO(~5%)-<br>K <sub>2</sub> O(~5%)-<br>MgO(~70%)<br>(промышленный)    |                        | 550-800                  | 100-800;<br>H <sub>2</sub> O : i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> =1:7÷15 (мол.) | Конверсия<br>i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub><br>66%    | 42  |         |
| 88,7% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8,1%<br>K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   |                        | 600                      |  | 45,3  | 83  |         |

исследования [5-7,9,24-28,64] показывают, что с ростом содержания хрома активность АХ-катализаторов в реакциях дегидрирования парафинов проходит через максимум в области 10-20 масс.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рис. 1), что обычно происходит симбатно изменению удельной поверхности Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и концентрации ионов Cr<sup>6+</sup> в окисленных образцах [24,25]; при этом максимум активности, приблизительно соответствует уровню монослойного покрытия оксида алюминия оксидом хрома [64].

Согласно результатам работы [62], скорость реакции дегидрирования углеводородов (значения чисел оборота) у мультядерных (кластерных)

ионов Cr<sup>3+</sup> на поверхности алюмохромовых катализаторов выше, чем у изолированных Cr<sup>3+</sup>-ионов, причем фаза алюмооксидного носителя на дегидрирующую активность поверхностных соединений Cr<sup>3+</sup>, по-видимому, не влияет. Однако по другим данным [25], фазовый состав используемого оксида алюминия играет важную роль в процессе формирования активной поверхности АХ-катализаторов, поскольку он определяет концентрацию ионов Cr<sup>6+</sup> на поверхности синтезируемых образцов; причем наибольшее стабилизирующее влияние на образование соединений хрома в высших степенях окисления имеет моногидрат оксида

алюминия.

Активностью в реакциях дегидрирования углеводородов обладают не только ионы хрома, нанесенные на поверхность минеральных носителей, но также и твердые растворы типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В работах сотрудников лаборатории Б. Дельмона (Католический университет Лувен-ла-Нев, Бельгия) показано [26-28], что высокую эффективность при дегидрировании изобутана проявляют как чистые твердые растворы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так и смешанные фазы.  $\alpha$ -Фазные твердые растворы не активны при  $588^\circ\text{C}$  вплоть до 10%

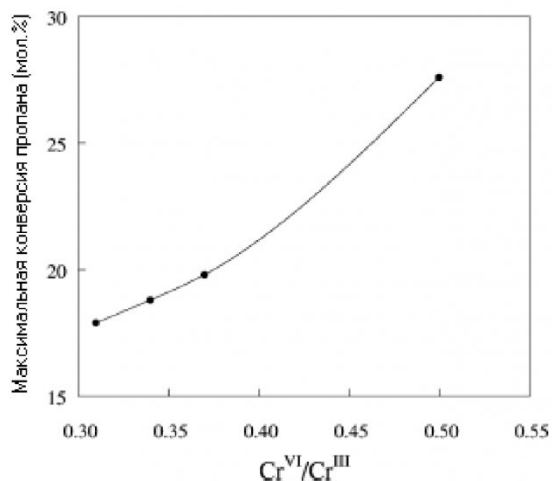


Рис. 2. Влияние отношения  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  на величину максимальной степени превращения пропана в реакции дегидрирования  $\text{C}_3\text{H}_8$  на алюмохромокальцевых катализаторах [29].

Cr, а затем их активность быстро возрастает с увеличением концентрации хрома. В отличие от них,  $\gamma$ -фазные твердые растворы довольно активны уже при содержаниях 0-10% Cr, но их активность практически не меняется в области 10-70% Cr, хотя при более высоких содержаниях хрома она также быстро возрастает. При этом катализаторы, содержащие более 10% Cr, отравляются гораздо быстрее вследствие более интенсивного коксообразования. Отсутствие активности у  $\alpha$ -фазных твердых растворов при содержаниях  $\text{Cr} < 10\%$  авторы [26] объясняют отсутствием ионов хрома на поверхности, доступных для молекул углеводородов, вследствие сильно ковалентного характера связей хрома в решетке  $\alpha$ -фазного твердого раствора. В случае  $\gamma$ -фазных твердых растворов связь ионов хрома в их решетке более ионная, и ионы хрома легче мигрируют к поверхности кристалла. Введение щелочных промоторов с большим радиусом иона одновалентного металла ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) тормозит образование  $\alpha$ -фазных твердых растворов, и это может быть одной из причин улучшения дегидрирующих свойств алюмохромовых твердых растворов при допировании их щелочными добавками [27,28].

**Влияние кислотности алюмохромовых ка-**

**тализаторов на их дегидрирующую активность.**

Помимо содержания хрома, фазового состава и удельной поверхности, одной из важнейших характеристик алюмохромовых катализаторов является их кислотность, которая оказывает значительное влияние на селективность процессов дегидрирования углеводородов [5,6,9,10]. Так, АХ-катализатор, приготовленный на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с более кислыми свойствами (из пропилата алюминия), обладает значительно большей крекирующей и изомеризирующей способностью, чем образец на основе слабокислого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (из алюмината ка-

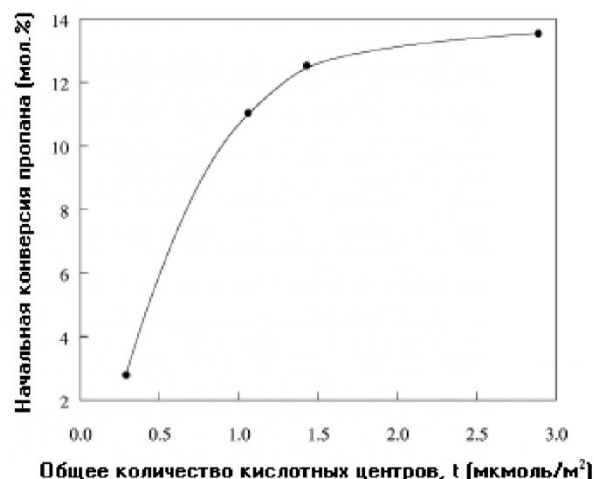


Рис. 3. Влияние общей кислотности поверхности алюмохромовых катализаторов на начальную степень превращения пропана в реакции дегидрирования  $\text{C}_3\text{H}_8$  [29].

лия) [5].

Согласно данным Ромби и сотр. [29], от показателей кислотности АХ-катализаторов в наибольшей степени зависят начальные значения их дегидрирующей активности и селективности. Если кислотность слишком низкая, то начальная активность АХ-образцов в реакции дегидрирования пропана при  $813\text{ K}$  ( $540^\circ\text{C}$ ) крайне незначительна, а если концентрация сильных кислотных центров слишком высока, то падает селективность в реакции дегидрирования. Таким образом, для достижения высоких показателей дегидрирования требуется некая оптимальная кислотность поверхности АХ-образцов. В зависимости от времени углеводородной обработки (в проточных условиях), у всех АХ-катализаторов наблюдается максимум активности, обусловленный восстановлением соединений  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  до  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Обычно это происходит в течение первых минут проведения реакции, а затем отмечается снижение активности, связанное с закоксовыванием образцов. Причем максимум активности зависит от соотношения  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ , и чем выше это отношение, тем выше максимум конверсии пропана. При дегидрировании пропана максимум конверсии  $\text{C}_3\text{H}_8$  возрастает с увеличением отношения  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  (рис. 2) [29]. Одной из

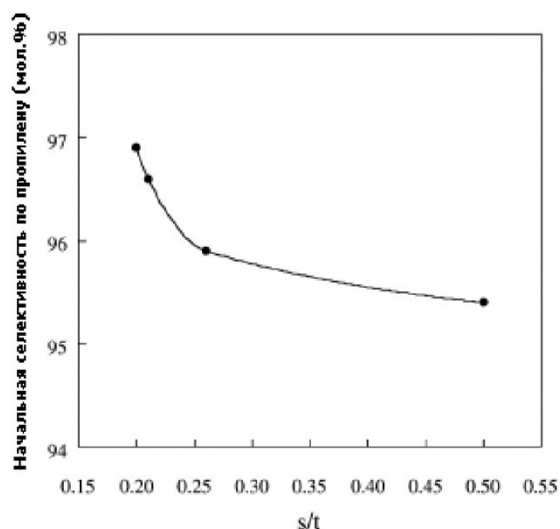


Рис. 4. Изменение начальной селективности по пропилену от отношения количества сильных кислотных центров к их общему числу ( $s/t$ ) при дегидрировании  $C_3H_8$  на алюмохромовых катализаторах [29].

причин роста значений этого параметра ( $Cr^{VI}/Cr^{III}$ ) в алюмохромокалиевых образцах является повышение количества хроматов калия. Согласно данным ЭПР, хроматы калия образуются главным образом из кристаллического  $\alpha$ -оксида хрома (III), который определенно менее активен в реакции дегидрирования, чем другие формы  $Cr^{III}$ . Далее, в процессе восстановления хроматов калия генерируются дополнительные активные центры для реакции дегидрирования, что сопровождается редиспергированием соединений хрома на поверхности алюмохромовых катализаторов и ростом их каталитической активности [29]. Вместе с тем, по данным Кавани и сотр. [30], соединения  $Cr^{3+}$ , образующиеся в результате восстановления  $Cr^{6+}$ -форм в ходе реакции дегидрирования изобутана на алюмохромовых катализаторах, были менее активными, чем ионы  $Cr^{3+}$ , изначально присутствующие в диспергированных оксидных  $Cr^{3+}$ -структурах АХ-образцов.

Исходя из известных литературных данных по хемосорбции углеводородов на оксиде хрома, было сделано предположение [29], что при дегидрировании пропана адсорбция молекул  $C_3H_8$  на поверхности хромсодержащих катализаторов происходит по механизму гетеролитической диссоциативной адсорбции с участием парных адсорбционных центров, представляющих собой координа-

ционно ненасыщенные ионы  $Cr^{III}$  и ионы  $O^{2-}$ ; причем кислотно-основные свойства этих пар ионов имеют льюисовскую природу. Определяющая роль подобных центров в активации  $C_3H_8$  была показана в работах Де Росси и сотр. [15,16]. Поскольку ионы  $Cr^{III}$  представляют собой кислотную часть адсорбционных центров, можно ожидать наличие определенной корреляции между каталитической активностью и поверхностной кислотностью хромсодержащих образцов. Действительно, как видно из рис. 3, значения начальной активности АХ-катализаторов возрастают с увеличением общего количества кислотных центров, т.е. с ростом числа центров, которые, вероятно, могут адсорбировать пропан.

Полученные кривые свидетельствуют об увеличении наклона в первые минуты проточного эксперимента, а затем они выходят на плато. Изменения селективности в течение первых минут проточного эксперимента связаны с превращениями углеводорода в кислородсодержащие продукты (в основном,  $CO_2$  и  $H_2O$ ), а также с подавлением сильных кислотных центров в результате отложения кокса. Значение начальной селективности, по-видимому, зависит от относительной концентрации сильных кислотных центров ( $s/t$ ). Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что с увеличением доли сильных кислотных центров в алюмохромовых образцах их селективность по пропилену снижается вследствие возрастающего вклада побочных реакций крекинга пропана, независимо от величины начальной степени конверсии  $C_3H_8$  [29].

Неоднородность поверхности  $Al_2O_3$ , связанная с наличием кислотных и основных участков, оказывает существенное влияние на характер взаимодействия оксида хрома с оксидом алюминия, что проявляется впоследствии в резком различии дегидрирующих свойств поверхности синтезированных алюмохромовых образцов. В частности, сотрудниками Института органической химии РАН показано [31], что активность газоадсорбционных алюмохромовых катализаторов (полученных адсорбцией  $CrO_2Cl_2$  на  $Al_2O_3$ ) в реакции дегидрирования изопентана определяется не общим содержанием  $Cr_2O_3$ , а лишь частью этого количества, расположенной на оптимальных участках основного характера и составляющих лишь небольшую долю от их общего числа [31].

**Влияние щелочных промоторов на дегидрирующую активность алюмохромовых катализаторов.** В большинстве промышленных про-

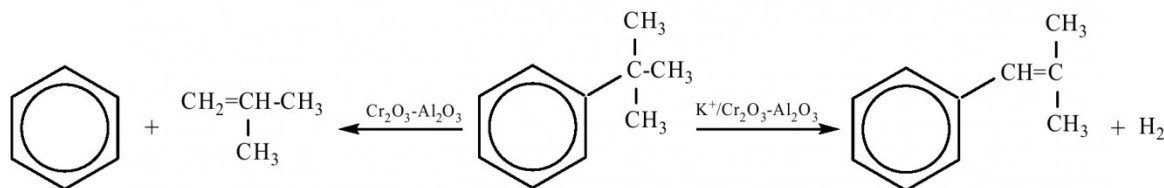


Схема 1

цессов, в которых применяются алюмохромовые катализаторы, в их состав часто вводят добавки оксидов щелочных металлов [5-11,64]. Как было отмечено в нашем предыдущем обзоре [3], обычно это делается для нейтрализации сильных кислотных центров поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов. Уменьшение кислотности АХ-катализаторов способствует снижению выходов продуктов крекинга и изомеризации углеводородов, что приводит к существенному улучшению селективности процессов дегидрирования в целом [6]. Причем в некоторых случаях щелочные добавки приводят не только к улучшению избирательности катализатора, но и к существенному изменению природы его каталитической активности. Например, при пропускании *трет*-бутилбензола над алюмохромовым катализатором состав продуктов реакции зависит от того, содержится ли в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  щелочной промотор; в случае непромотированного алюмохромового катализатора образуются в основном бензол и изобутилен (т.е. продукты деалкилирования), тогда как промотирование алюмохромовой системы ионами калия способствует протеканию реакции дегидрирования и приводит к образованию (2-метилпроп-1-енил) бензола и водорода [28] (схема 1).

Чаще всего промотирующее влияние щелочных добавок на активность и селективность алюмохромовых катализаторов в реакциях дегидрирования углеводородов связывается с увеличением содержания активных форм хрома за счет образования поверхностных хроматных структур в присутствии  $\text{Me}_2\text{O}$  [5,6,27,28]. Вместе с тем данные по влиянию природы щелочных промоторов на дегидрирующую активность АХ-катализаторов довольно противоречивы, и соответственно разными авторами приводятся различные объяснения характера воздействия щелочных добавок на каталитические свойства АХ-образцов. Если в работе [32] отмечается, что с увеличением радиуса иона промотирующего металла скорость реакции дегидрирования возрастает, то в работе [33] обнаружена обратная зависимость. Согласно результатам Крупинной и др. [33], промотирование алюмохромовых катализаторов оксидом лития (2,5 вес.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) значительно (с 52 до 85%) повышает их селективность в реакции дегидрирования *n*-гексана; при этом скорость реакции дегидрирования (образование гексенов) возрастает в 3 раза, но скорость

реакции дегидроциклизации (образование бензола) остается неизменной. По мнению авторов [33], повышение скорости реакции дегидрирования происходит за счет увеличения скорости десорбции гексенов с каталитического центра, содержащего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Стерлигов и сотр. [34] установили, что с увеличением радиуса иона-промотора в ряду одновалентных катионов щелочных металлов конечная дегидрирующая активность проходит через максимум для  $\text{Rb}_2\text{O}$ . Эти авторы пришли к выводу, что природа промотора в большей степени влияет на период разработки катализаторов, чем на их конечную дегидрирующую активность; причем АХ-образцы, промотированные литием, разрабатывались быстрее всех остальных катализаторов [34]. С другой стороны, при дегидрировании изопентана с увеличением радиуса иона щелочного промотора выход изопрена на алюмохромовых катализаторах (9,18 ат.%  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) возрастает в ряду: без добавки  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ ; но выход изоамиленов при этом снижается в той же последовательности параллельно с падением общей кислотности образцов ( $\text{pK}_a \leq +3,3$ ), проходя через минимум для  $\text{K}$  [21].

Прямая зависимость между содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  и дегидрирующей активностью алюмохромокалиевых катализаторов, наблюдавшаяся Дадашевым и Аббасовой [35], по мнению этих авторов, в значительной степени обусловлена сильным влиянием оксида калия на текстуру АХ-катализаторов (добавка  $\text{K}_2\text{O}$  в количестве 1,5-2,5 масс.% увеличивала радиус пор и удельную поверхность АХ-образцов). В то же время, по данным Кавани и др. [30], введение калия в алюмохромовые катализаторы приводит не к росту, а преимущественно к снижению каталитической активности в реакции дегидрирования изобутана, за исключением катализатора, содержащего 15,3 вес.%  $\text{CrO}_3$  (в последнем случае при добавлении калия в количестве менее 1 вес.%  $\text{K}_2\text{O}$  наблюдалось некоторое повышение активности).

Высокой эффективности при дегидрировании бутана можно добиться также и в случае использования в качестве промоторов оксидов двухвалентных металлов, например, оксида бериллия (табл. 2). Так, на хромсодержащем образце состава 40%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -5%  $\text{BeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 575°C и объемной скорости подачи сырья – 750 ч<sup>-1</sup> выход бутилена превышает 34% при селективности по оле-

Таблица 2. Влияние щелочных промоторов на дегидрирующую активность алюмохромового катализатора (10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при превращениях *n*-бутана [7,12] ( $T = 550^\circ\text{C}$ ;  $P = 1$  атм; объемная скорость подачи сырья – 1500 ч<sup>-1</sup>)

| Промотор                         | Без промотора | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{BeO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{BaO}$ |
|----------------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| Весовое содержание промотора (%) | –             | 1                     | 2                     | 2                    | 2            | 1            | 2            |
| Выход бутиленов (об.%)           | 28            | 37                    | 31                    | 34,2                 | 34,9         | 32,4         | 28           |

финам – 83-84% [7]. Величина радиуса щелочно-земельной добавки практически не влияет на выход изопрена при дегидрировании  $i\text{-C}_3\text{H}_{12}$ , но выход изоамиленов с увеличением радиуса  $\text{Me}^{2+}$ , как и в случае щелочных промоторов, уменьшается параллельно с изменением общей кислотности катализатора, проходя через минимум для Mg [21].

Ромби сотр. [29] показали, что кислотность поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов и соотношение в них ионов  $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ , от которых зависят активность и селективность АХ-катализаторов при дегидрировании пропана в пропилен, можно регулировать путем введения добавок калия (рис. 5, а, б). Наибольший эффект достигается при содержании К в количестве до 1 вес.%, а при более высоких количествах щелочной добавки селективность по пропилену падает (см. рис. 5, б).

Все исследованные авторами [29] алюмохро-

ной концентрацией соединений  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  и их пониженной восстанавливаемостью в окисленных АХ-образцах при высоких содержаниях К [29].

Сила поверхностных основных центров в промотированных АХ-образцах в зависимости от природы щелочной добавки возрастает в следующей последовательности:  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  [36]. Согласно данным работ [27,28], примерно в таком же порядке изменяется активность АХ-катализаторов, промотированных ионами щелочных металлов, в реакции дегидрирования изобутана. Эксперименты по отмывке АХ-композиций водой [36] показали, что дегидрирующая активность данных образцов связана, главным образом, с наличием основных центров, находящихся в поверхностном хроматном слое окисленных образцов; причем сила этих центров, как было отмечено выше, возрастает при введении щелочных промоторов.

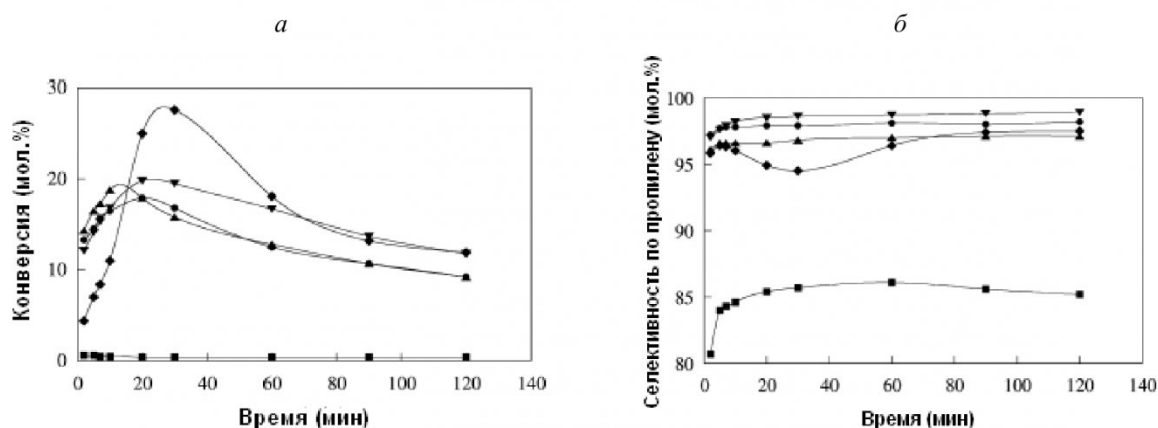


Рис. 5. Изменение степени превращения пропана (а) и селективности по пропилену (б) в зависимости от продолжительности эксперимента по дегидрированию  $\text{C}_3\text{H}_8$  на промотированных калием алюмохромовых катализаторах в проточных условиях [29]:

■ –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ▲ –  $\text{ACr}$ ; ● –  $\text{ACrK-0.5}$ ; ▼ –  $\text{ACrK-1}$ ; ◆ –  $\text{ACrK-2}$ .

мовые образцы (с добавками и без добавок калия) в процессе дегидрирования пропана имели индукционный период на начальных стадиях реакции, когда наблюдался рост дегидрирующей активности в первые минуты эксперимента (рис. 5, а), который, по мнению Ромби и др. [29], связан с восстановлением ионов  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  углеводородом и образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Как видно из рис. 5, после того, как достигнут максимум дегидрирующей активности, дальнейшее увеличение продолжительности эксперимента приводит к постепенному падению активности, обусловленному закоксовыванием образцов. При этом образец, содержащий 1 вес.% К, дезактивируется в наименьшей степени. Поскольку для полного восстановления ионов  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  требуется определенное время, в течение некоторого периода наблюдается рост активности катализатора за счет появления дополнительных количеств координационно ненасыщенных ионов  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . С увеличением содержания калия в катализаторах продолжительность индукционного периода возрастает, что хорошо коррелирует с повышен-

По мнению Словецкой и др. [37], добавки  $\text{K}_2\text{O}$  снижают количество дегидрирующих центров, в состав которых входят ионы  $\text{Cr}^{2+}$ , повышая при этом (и в значительной степени) скорость реакции дегидрирования на одном активном центре. Приблизительно до 5-8 масс.%  $\text{Me}_2\text{O}$  щелочные добавки действуют как промоторы, а при более высоких их концентрациях коксообразование и крекинг углеводородов вновь увеличиваются; возможно, это связано с изменением механизма побочных реакций [6,9]. Имеется, впрочем, и другое объяснение: с повышением содержания щелочной добавки растет количество ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в окисленных АХ-образцах, и, следовательно, при восстановлении этих катализаторов возрастает количество воды, образующейся на их поверхности, что, как показано в [38], значительно увеличивает период разработки катализаторов.

**Влияние электропроводности и магнитных характеристик алюмохромовых катализаторов на их дегидрирующую активность.** Согласно Селвуду [39], существует определенная корреля-

ция между каталитической активностью АХ-катализаторов в реакциях дегидрирования углеводородов и их магнитной восприимчивостью. Это обусловлено тем, что магнитная восприимчивость тесно связана с дисперсностью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности алюмооксидного носителя, и, следовательно, с концентрацией поверхностных активных центров в алюмохромовых системах [39]. Отмечается также [7] наличие антибатной зависимости между дегидрирующей активностью оксида хрома (III) и АХ-катализаторов и их электропроводностью, что согласуется с теорией Даудена о связи каталитической активности с электронными уровнями и дефектами решетки, возникающими вследствие наличия примесей и нестехиометричности состава образцов. По данным работы [40], добавки Mg, Ca, Ni и Fe мало влияют на проводимость АХ-катализаторов, тогда как добавки щелочных металлов заметно увеличивают электропроводность и оказывают существенное влияние на их дегидрирующую активность (при превращениях бутана). Между тем в работе [35] какой-либо определенной связи между электропроводностью и дегидрирующей активностью АХ-образцов не было обнаружено.

**Влияние восстановления на дегидрирующую активность алюмохромовых катализаторов.** Если процесс дегидрирования парафинов проводить без предварительного восстановления АХ-катализатора, то в отличие от реакции крекинга, для реакций образования олефинов и продуктов скелетной изомеризации проявляется эффект так называемой разработки катализатора, т.е. в начале эксперимента происходит повышение его активности до некоторого максимального значения, затем происходит стабилизация параметров активности и, в дальнейшем – их постепенное снижение [6,8]. Значительное влияние на это оказывает природа восстанавливающего агента. Так, в зависимости от типа восстановителя (углеводороды, водород и СО), период разработки АХ-контакта в реакции дегидрирования изопентана меняется от 5 до ~ 15 мин, но максимальные выходы изоамиленов составляют 40-45 масс.%, что близко к их равновесным значениям [41]. Кроме того, природа восстановителя оказывает влияние на состав образующихся побочных продуктов дегидрирования углеводородов. Стерлигов и Баркова [42] отмечают, что в случае предварительного восстановления алюмохромнатриевого и алюмохромокалиевого образцов водородом при дегидрировании  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  реакция скелетной изомеризации протекает значительно легче, чем после предварительного восстановления этих же катализаторов изопентаном.

В ходе длительного восстановления алюмохромового катализатора водородом его активность заметно снижается. Фридштейн и Зимина [43] объясняют такую дезактивацию понижением валентности хрома. Однако более вероятной причи-

ной этого, по-видимому, является сильная дегидратация поверхности АХ-образцов; так, 7%-е падение дегидрирующей активности наблюдается и при 3-х-минутном восстановлении АХ-катализатора водородом с последующей продувкой его сухим аргоном в течение 160 мин [41]. Стерлигов и Елисеев [41] полагают, что эффект разработки хромсодержащего катализатора при дегидрировании углеводородов связан с отравлением дегидрирующих центров молекулами воды и СО, образующимися при восстановлении катализатора водородом и углеводородами. В частности, чем меньше воды образуется при восстановлении АХ-катализатора данным реагентом, тем меньше его отравляющее действие. Например, при восстановлении этиленом период разработки составляет менее 5 мин. Количество образующейся воды растет с увеличением степени окисленности поверхности катализатора, что коррелирует с концентрацией введенных щелочных добавок. Так, с увеличением концентрации щелочных промоторов возрастает период разработки АХ-катализаторов в реакциях дегидрирования [42]. Хотя калийсодержащие АХ-образцы разрабатываются в целом быстрее натрийсодержащих, в присутствии алюмохромнатриевых образцов наблюдается меньший, чем в случае алюмохромокалиевых катализаторов, выход продуктов скелетной изомеризации. Следует также отметить, что, в отличие от окисленных АХ-образцов, конечная дегидрирующая активность восстановленного алюмохромового катализатора (0,102 моль  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /0,98 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в реакциях превращения изопентана в изоамилены и изопрен мало зависит от вводимых щелочных добавок (0,011-0,075 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ ) [42].

**Влияние водяного пара на дегидрирующую активность алюмохромовых катализаторов.** Дегидрирование олефиновых и алкилароматических углеводородов в промышленности обычно проводится в присутствии водяного пара [5,6,10,11]. Это связано с необходимостью снижения парциального давления исходного углеводорода, и, следовательно, смещения равновесия в сторону образования целевых продуктов дегидрирования. Кроме того, с помощью водяного пара, являющегося прекрасным теплообменником, подводится необходимое тепло, а также частично удаляется кокс, отлагающийся на поверхности катализатора (по реакциям:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$  и  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ ) [5,6]. Считается [9,10], что алюмохромовые катализаторы не пригодны для работы в присутствии водяного пара; поэтому обычно их используют в различных процессах производства олефинов путем дегидрирования насыщенных алифатических углеводородов [5-11,19,64], а также в процессах одностадийного дегидрирования бутан-бутиленовых и изопентан-изоамиленовых смесей под вакуумом соответственно в бутадиен-1,3 и изопрен [5]. Действительно, в присутствии водяного пара активность АХ-

Таблица 3. Превращение изопентана на алюмохромовом и силикагельхромовом катализаторах в импульсном режиме проведения процесса [52] (Навеска катализатора – 2,5 г; объем импульса – 22 мл паров  $C_5H_{12}$ ; скорость газа-носителя (He) –  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ )

| Катализатор        | Температура опыта, °C | Содержание в катализате, вес.% |                           |                  |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|------------------|
|                    |                       | $\Sigma C_5H_{10}+C_5H_8$      | $n-C_5H_{10}+n-C_5H_{12}$ | Угл-ды $C_1-C_4$ |
| 0,3% Cr/ $Al_2O_3$ | 510                   | 14                             | 6                         | 35               |
|                    | 550                   | 7                              | 3                         | 75               |
| 0,3% Cr/ $SiO_2$   | 510                   | 28                             | 7                         | 17               |
|                    | 550                   | 26                             | 6                         | 30               |

катализаторов в реакциях дегидрирования парафинов резко падает [5-8,9-11,46]. Отравление дегидрирующих центров АХ-катализаторов водой, по мнению авторов [44,45], объясняется взаимодействием ее с поверхностными ионами  $Cr^{2+}$  по реакции:  $Cr^{2+}_2O_{n-1} + H_2O \rightarrow Cr^{3+}_2O_n + H_2$ . При этом подавляется хемосорбция парафиновых углеводородов, и происходит лишь их физическая адсорбция, которая не приводит к реакциям дегидрирования [46].

Отравление АХ-катализаторов водой сопровождается ее хемосорбцией, идущей со значительным поглощением тепла; при этом степень отравления возрастает с температурой [47]. Установлено [48,49], что отравление хемосорбционных центров АХ-катализаторов водой обратимо, как обратимо и отравляющее действие воды на дегидрирующую активность этих катализаторов. Причем во взаимодействие с центрами хемосорбции парафинов на АХ-катализаторах вступает лишь небольшая часть (~ 5 масс.%) адсорбированной воды, и, наоборот, десорбция большей части сорбированной воды не приводит к регенерации активных центров АХ-образцов [49]. Показано также [50], что водяной пар не является селективным ядом для ионов  $Cr^{2+}$ ; окисление этих ионов парами воды неполное даже при парциальном давлении  $H_2O \sim 1 \text{ атм}$  ( $T = 550^\circ\text{C}$ ). Этим, по-видимому, объясняется сохранение измеримой дегидрирующей

активности АХ-катализаторов в присутствии водяного пара (до 20 мм рт. ст.  $H_2O$ ), когда по расчетам на основании реакции ( $Cr^{3+}_2O_n + H_2 \rightleftharpoons Cr^{2+}_2O_{n-1} + H_2O$ ) ионов  $Cr^{2+}$  уже нет [45,48].

Примечательно, что дегидрирующая активность АХ-катализаторов имеет максимальное значение при содержании  $H_2O$  в контактном газе ~ 0,1 мол.%, что достигается сушкой этого газа над  $CaCl_2$ ; полная осушка контактного газа приводит к полной потере активности АХ-катализаторов так же, как и значительное повышение влажности контактного газа [6,7,9]. По мнению авторов работ [41,51], указанный факт объясняется тем, что наивысшей дегидрирующей активностью обладают АХ-катализаторы со строго определенной степенью гидратации поверхности; при этом предполагается [51], что каталитическая активность в реакции дегидрирования обусловлена дефектами их поверхности, стабилизированными ОН-группами, количество которых как раз и определяется степенью гидратации АХ-образцов.

#### Влияние природы носителя на дегидрирующую активность нанесенных оксиднохромовых катализаторов

Как и в случае других нанесенных оксидов переходных металлов, структура поверхности и каталитические свойства нанесенных оксиднохромовых систем сильно зависят от природы носителя, используемого при их приготовлении. Стерлиговым и сотр. [52] в импульсном режиме сопоставлена активность 0,3% Cr/ $Al_2O_3$ - и 0,3% Cr/ $SiO_2$ -катализаторов в реакциях дегидрирования изопентана ( $450-550^\circ\text{C}$ ). Было найдено, что при импульсном режиме ввода сырья выходы продуктов дегидрирования на Cr/ $SiO_2$ -катализаторе значительно выше, чем на Cr/ $Al_2O_3$ -образце (табл. 3).

Однако при непрерывной подаче углеводородов более высокие выходы этих продуктов наблюдается на алюмохромовом катализаторе, что объясняется более сильным отравлением силикагельхромового катализатора отлагающимся коксом в ходе проточного эксперимента. При этом дегидрирующая активность 0,3% Cr/ $SiO_2$ -катализатора в процессе эксплуатации в проточном

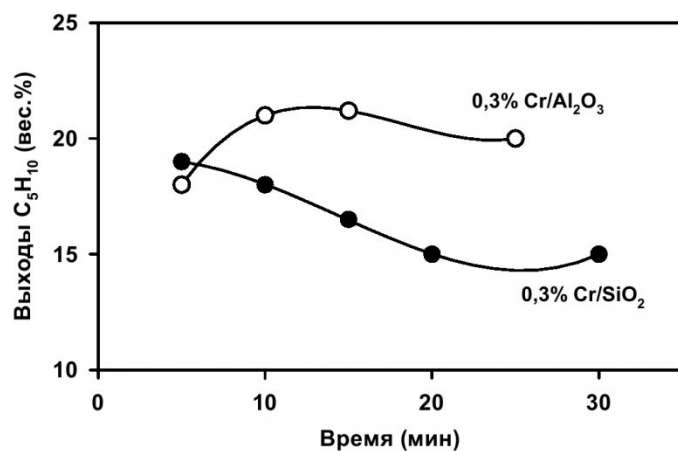


Рис. 6. Изменение выходов амиленов при дегидрировании изопентана на алюмохромовом и силикагельхромовом катализаторах на проточной установке ( $T = 550^\circ\text{C}$ ; весовая скорость подачи жидкого сырья –  $1 \text{ ч}^{-1}$ ) [52].



режиме непрерывно падает, тогда как при работе алюмохромового контакта в аналогичных условиях наблюдается определенный период разработки катализатора (рис. 6).

В работе Хакули и др. [56] охарактеризована структура  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов и изучена их активность в реакции дегидрирования изобутана. С учетом данных спектроскопии в УФ- и видимой областях света и  $\text{H}_2$ -ТПВ-измерений было предположено, что после стадии прокаливания катализаторов, содержащих 0.8–1.0 вес.% Cr, хром на поверхности  $\text{SiO}_2$  или  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (образуется при высоких содержаниях хрома) стабилизируется в состоянии окисления 6+. По мнению авторов [56], активность  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов в реакции дегидрирования изобутана (540°C) может быть приписана ионам хрома в состояниях окисления 3+ and 2+, а также части ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , не подвергающихся окислительно-восстановительным превращениям; причем относительно низкая селективность низкопроцентных  $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторов, по-видимому, объясняется присутствием ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , непосредственно прикрепленных к поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Активность  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в реакциях дегидрирования пропана и изобутана имеет линейную зависимость от концентрации поверхностных атомов хрома (рис. 7), что предполагает участие последних в формировании активных центров дегидрирования углеводородов [53]. Восстановление пропаном хромциркониевых катализаторов приводит к превращению поверхностных ионов  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  в ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ ; при этом дегидрирующая активность в пересчете на один атом хрома не зависит от общего содержания хрома. [64].

Регулирование кислотности хромциркониевых катализаторов с помощью щелочных промоторов не дает такого эффекта, как в случае системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Если показатели дегидрирования углеводородов на АХ-катализаторах заметно улучшались при промотировании их щелочными до-

бавками, то добавка калия к хромциркониевым образцам существенно снижает их дегидрирующую активность [64]. В частности, Кутруфелло и др. [54] исследовали активность при  $T = 813 \text{ K}$  и атмосферном давлении хромциркониевых катализаторов, содержащих около 10 вес.% хрома и от 0 до 4 вес.% калия, в реакции дегидрирования пропана. Найдено, что чистый оксид циркония имеет очень низкую активность при дегидрировании пропана. Конверсия пропана снижается по мере увеличения содержания К до 0,5 вес.%, но селективность по пропилену при этом близка к 100 мол.%. При достижении содержания К  $\sim 1$  вес.%, активность катализаторов теряется полностью. Это свидетельствует о том, что для протекания реакции дегидрирования требуется определенный уровень кислотности поверхности. Показано, что калий тормозит восстановление ионов  $\text{Cr}^{\text{V}}$  и  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  до  $\text{Cr}^{\text{III}}$  и снижает льюисовскую кислотность ионов  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в кислотно-основных парах ионов  $\text{Cr}^{\text{III}}_{\text{cus}}\text{-O}^{2-}$ , которые, как предполагается, являются центрами активации пропана. У всех активных образцов наблюдался индукционный период, в течение которого достигался максимум степени конверсии пропана, после чего катализатор дезактивировался отложениями кокса [54].

С целью прояснения роли материала носителя в реакции дегидрирования изобутана Корхонен и др. [55] исследовали свойства образцов оксида хрома, нанесенных на  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и смешанный носитель  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{ZrO}_2$  наносился на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с целью проверки возможности улучшения свойств промышленных АХ-катализаторов. Авторы [53] установили, что нанесение оксида циркония уменьшает льюисовскую кислотность носителя и снижает скорость образования кокса в процессе дегидрирования, но это не влияет на крекирующую активность катализатора. Дегидрирующая активность исходных носителей была низкой. Нанесение хрома (1-2 ат $_{\text{Cr}}/\text{нм}^2$ ) приводило к повышению активности для всех катализаторов.  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализатор обладал наивысшей актив-

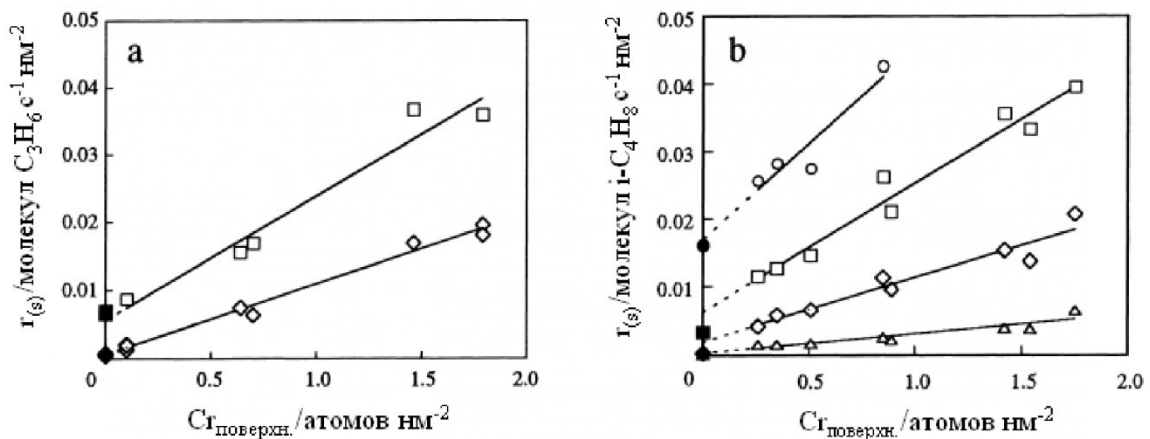


Рис. 7. Влияние поверхностной концентрации атомов хрома на активность  $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ -катализаторов в реакциях дегидрирования пропана (а) и изобутана (б) при различных температурах:  $\triangle, \blacktriangle$  – 673 К;  $\diamond, \blacklozenge$  – 723 К;  $\square, \blacksquare$  – 773 К;  $\circ, \bullet$  – 823 К [53].

ностью, тогда как использование алюмоциркониевого носителя приводило к формированию наименее активного контакта. Было найдено, что льюисовская кислотность, сама по себе, не имеет решающего значения для дегидрирующей активности хромсодержащих образцов, но фаза  $ZrO_2$  оказывает заметное влияние на их активность [55].

**Деактивация хромсодержащих катализаторов и влияние коксообразования на их дегидрирующую активность.** Селективность хромсодержащих катализаторов в процессах неокислительного дегидрирования углеводородов, как правило, сохраняется в течение достаточно длительного периода времени их работы. Однако их активность и, следовательно, производительность, быстро падают со временем, уже начиная с 1-го часа работы катализаторов в проточных условиях [5,6]. Снижение активности связано в основном с закоксовыванием поверхности катализаторов за счет реакций полного крекинга и конденсации исходных углеводородов и продуктов их дегидрирования. Продукты коксообразования блокируют активные центры катализатора и препятствуют доступу к ним молекул реагента. Кроме того, образующийся уголь сам катализирует побочные реакции деструкции углеводородов. Процессы коксообразования и регенерации хромсодержащих катализаторов дегидрирования углеводородов подробно рассмотрены во многих работах, в том числе в ряде монографий [57-59], и мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе. Отметим лишь, что в ходе проведения реакции дегидрирования на окисленной поверхности оксидно-хромовых катализаторов происходит окисление адсорбированных молекул углеводородов, что подтверждается данными различных методов исследования (ИКФП-, КР-спектроскопия, газовая хроматография, масс-спектрометрия и т.д.). Так, восстановление хроматов на АХ-катализаторе, содержащем 13,5 вес.% Cr, пропаном приводит к образованию, помимо углеводородных отложений (ненасыщенных/ароматических и графитоподобных структур), также адсорбированных ацетона, формиатов и ацетатов; предварительное восстановление водородом алюмохромового катализатора замедляет образование ацетатов/карбоксилатов, но не оказывает заметного влияния на отложение углеводородных соединений [60]. Аналогичные процессы с образованием адсорбированного ацетона, формиатов и ацетатов происходят и при дегидрировании изобутана на окисленных хромциркониевых катализаторах; при этом образующиеся оксигенаты, по-видимому, не участвуют в реакции дегидрирования  $i-C_4H_{10}$  [61].

Деактивация алюмохромовых катализаторов в процессе дегидрирования углеводородов может происходить не только вследствие образования на их поверхности углеродистых отложений, но также и в результате формирования каталитически неактивных ионов хрома. В частности, установлен-

но [62,63], что за образование каталитически неактивных, внедренных в решетку  $Al_2O_3$  соединений  $Cr^{3+}$  в алюмохромовых катализаторах ответственны два механизма дезактивации: 1) захват ионов  $Cr^{3+}$  внутрь алюмооксидного носителя при спекании  $Al_2O_3$  и 2) миграция ионов  $Cr^{3+}$  в глубь решетки  $Al_2O_3$ . При этом оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, тормозит фазовое превращение  $\gamma-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$ , а присутствие  $\gamma-Al_2O_3$ , в свою очередь, препятствует миграции ионов  $Cr^{3+}$  в решетку оксида алюминия. Подобного рода дезактивация обычно имеет место в ходе длительной эксплуатации АХ-образцов в циклическом режиме дегидрирование-регенерация. При этом оказалось, что АХ-катализаторы, синтезированные на основе карбоксилатов хрома, в процессе циклической эксплуатации являются более стабильными, чем образцы на основе хромовой кислоты. По мнению Горриза и Кадуса [63], это связано с наличием на поверхности АХ-катализаторов из карбоксилатов хрома групп мономерных структур в окружении полимерных соединений, что стабилизирует их архитектуру и повышает стабильность в межцикловый период.

Таким образом, нанесенные оксиднохромовые катализаторы (в первую очередь, алюмохромовые и хромциркониевые системы) обладают очень высокой активностью и селективностью в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов. С ростом содержания хрома их дегидрирующая активность изменяется симбатно с изменением поверхности нанесенного оксида хрома, проявляя экстремальный характер зависимости с максимумом при 10-20 вес.%  $Cr_2O_3$ . На активность и селективность нанесенных хромсодержащих катализаторов, особенно на начальных стадиях процесса, большое влияние оказывает кислотность их поверхности, причем для достижения высоких показателей дегидрирования требуется некое оптимальное значение величины этой кислотности. Нейтрализация сильных кислотных центров в хромсодержащих катализаторах путем введения в их состав добавок оксидов щелочных металлов способствует снижению выходов продуктов крекинга и изомеризации углеводородов, что приводит к существенному улучшению селективности процесса дегидрирования углеводородов в целом. Однако щелочные добавки приводят не просто к улучшению избирательности катализатора, но также и к существенному повышению выходов продуктов дегидрирования. С увеличением радиуса щелочного иона в ряду  $Li < Na < K < Rb < Cs$  возрастает сила поверхностных основных центров в промотированных АХ-образцах, что примерно совпадает с последовательностью изменения их дегидрирующих свойств. Приблизительно до 5-8 масс.%  $Me_2O$  щелочные добавки действуют как промоторы, а при более высоких их концентрациях коксообразование и крекинг углеводородов вновь увеличиваются; возможно, это связано с

изменением механизма побочных реакций. Значительное влияние на характер протекания процесса и распределение продуктов дегидрирования углеводородов оказывают предварительное восстановление хромосодержащих катализаторов, которое, в первую очередь, сказывается на изменении индукционного периода (периода разработки катализаторов), а также присутствие водяного пара в реакционной системе (в присутствии воды актив-

ность в реакциях дегидрирования парафиновых углеводородов резко падает). Дегидрирующая активность нанесенных хромосодержащих контактов зависит также от природы носителя и хромового прекурсора, использовавшегося при приготовлении образцов, которые оказывают влияние на степень взаимодействия ионов хрома с подложкой, дисперсность активной фазы и кислотность поверхности катализаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление нанесенных оксиднохромовых катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* 2008. № 5. С. 66-76.
2. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 19. Фазовый состав, текстура и структура поверхности окисленных алюмохромовых катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* 2008. № 6. С. 50-61.
3. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 20. Влияние восстановления и щелочных промоторов на состояние окисления ионов хрома и поверхностные свойства алюмохромовых катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* 2008. № 6. С. 61-72.
4. *Петров И.Я., Трясунов Б.Г.* Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 21. Влияние природы носителя на структуру и свойства нанесенных оксиднохромовых катализаторов // *Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та.* 2009. № 3. С.
5. *Огородников С.К., Идлис Г.С.* Производство изопрена. – Л.: Химия, 1973. – 296 с.
6. *Гюрязев И.Я.* Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 271 с.
7. *Любарский Г.Д.* Каталитическое дегидрирование низших парафиновых углеводородов // *Успехи химии.* 1958. Т. 27. № 3. С. 316-352.
8. *Стерлигов О.Д., Олферьева Т.Г., Кононов Н.Ф.* Дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях // *Успехи химии.* 1967. Т. 36. № 7. С. 1200-1222.
9. *Скарченко В.К.* Каталитическое дегидрирование углеводородов // *Успехи химии.* 1971. Т. 40. № 12. С. 2143-2173.
10. *Корниенко Т.П.* Катализаторы реакций дегидрирования углеводородов. – В кн.: *Каталитические свойства веществ: Справочник. Т. IV.* (под ред. Я.Б. Гороховатского). – Киев: Наукова Думка. 1977. С. 147-186.
11. *Котельников Г.Р., Струнникова А.В., Патанов В.А., Арапова И.П.* Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов (Тематич. обзор ЦНИИТЭнефтехим. Сер. «Промышленность синтетич. каучука»). – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 81 с.
12. *Segawa K., Ishii N., Ueda H.* ESR Spectrum of Chromium Oxide-Alumina Catalyst. Structure of the Catalyst and Its Dehydrogenation Activity // *J. Jap. Petrol. Inst.* 1979. V. 22. N 2. P. 84-90.
13. *Traynard P., Masson J., Delmon B.* Influence de la valence et du rayon ionique des additifs sur la structure et l'activité déshydrogénante du système  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  /à 7,5% mol./ I. Structure et activité catalytique // *Bull. Soc. chim. France.* 1973. NN 9-10. P.2652-2656.
14. *Traynard P., Masson J., Delmon B.* Influence de la valence et du rayon ionique des additifs sur la structure et l'activité déshydrogénante du système  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  /à 7,5% mol./ II. Nature des sites actifs en déshydrogénation et rôle des ions  $Cr^{6+}$  // *Bull. Soc. chim. France.* 1973. N 11. P. 2892-2894.
15. *De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M.C., Indovina V.* Propane Dehydrogenation on Chromia/Silica and Chromia/Alumina Catalyst // *J. Catal.* 1994. V. 148. N 1. P. 36-46.
16. *De Rossi S., Casaletto M.P., Ferraris G., Cimino A., Minelli G.* Chromia/Zirconia Catalysts with Cr Content Exceeding the Monolayer. A Comparison with Chromia/Alumina and Chromia/Silica for Isobutane Dehydrogenation // *Appl. Catal. A.* 1998. V. 167. N 2. P. 257-270.
17. *Котельников Г.Р., Патанов В.А., Шитиков И.А., Сироткин Б.В.* Разработка катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов на основе активной окиси алюминия (Сообщение 1) // *Исслед. и разраб. технол. пр-ва мономеров и синт. каучука (Сб. науч. тр. НИИМСК).* – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 3-8.

18. Григорьев В.Ф., Большаков Д.А., Яблонская А.И., Орлов Е.В. Влияние химического состава и условий термообработки дегидрирующего алюмохромового катализатора на его физико-химические свойства // Исслед. и разраб. технол. пр-ва мономеров и синт. каучука (Сб. науч. тр. НИИМСК). – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 8-18.
19. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 72-85.
20. Noda H., Tone S., Otake T. Kinetics of Isopentane Dehydrogenation on Chromia-Alumina Catalyst with Catalyst Fouling // J. Chem. Eng. Japan. 1974. V. 7. N 2. P. 110-116.
21. Segawa K., Ishii N. Catalytic Dehydrogenation of Isopentane on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Catalyst // J. Japan Petrol. Inst. 1973. V. 16. NN 1-3. P. 44-50.
22. Segawa K., Kurusu Y., Ishii N., Ueda H. Activity for Dehydrogenation of Reduced Chromium Oxide - Alumina Catalysts // Bull. Jap. Petrol. Inst. 1979. V. 22. N 4. P. 223-228.
23. Усов Ю.Н., Скворцова Е.В., Кувишинова Н.И., Еловатская Л.А., Алферова Г.В. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 3. С. 341-348.
24. Григорьев В.Ф., Аронович Р.А., Большаков А.А. и др. Влияние содержания окиси хрома на поверхность активного компонента и каталитические свойства дегидрирующего алюмохромового катализатора // Сб. тр. НИИМСК (Ярославль). 1973. Вып. 1. С. 82-92.
25. Григорьев В.Ф., Большаков Д.А., Аронович Р.А., Яблонская А.И. О формировании активной поверхности алюмохромового катализатора одностадийного вакуумного дегидрирования *n*-бутана в бутадие-1,3 // Сб. науч. тр. НИИМСК (Ярославль). 1979. Вып. 3. С. 16-27.
26. Marcilly C., Delmon B. The Activity of True  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Solid Solutions in Dehydrogenation // J. Catal. 1972. V. 24. N 2. P. 336-347.
27. Masson J., Delmon B. Active Phases in Chromia Dehydrogenation Catalysts. The Role of Alkali Metal and Magnesium Additives // Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. Palm-Beach. 1972 (Ed. J.W. Hightower). – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1973. V. 1. P. 183-194.
28. Masson J., Bonnier J.M., Duvigneaud P.H., Delmon B. Heterogeneous Structures in Promoted Chromia + Alumina Dehydrogenation Catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73 (1). N 10. P. 1471-1479.
29. Rombi E., Cutrufello M.G., Solinas V., De Rossi S., 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.
30. 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.
31. Борисович И.Г., Стерлигов О.Д., Маслова Л.К., Вассерберг В.Э. Дифференцированное использование поверхности окиси алюминия при получении сложных и смешанных катализаторов. Сообщение 5. Влияние кислотно-основной природы поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на активность газоадсорбционных алюмохромовых катализаторов в процессе дегидрирования изопентана // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1976. № 6. С. 1227-1232.
32. Carrà S., Forni L., Vintani C. Kinetics and Mechanism in Catalytic Dehydrogenation of *n*-Butane over Chromia-Alumina // J. Catal. 1967. V. 9. N 1. P. 154-165.
33. Крупина С.Н., Балашиова В.В., Дорогочинский А.З., Альперович Н.В. Влияние окислов калия и лития на активность и селективность окисных алюмохромовых катализаторов при превращении *n*-гексана // Вопросы химии и хим. технол. нефти и газа: Сб. науч. тр. – Грозный, 1978. – Вып. 1. С. 154-159.
34. Стерлигов О.Д., Елисеев Н.А., Бельняк А.П. Влияние природы промотора на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования изопентана // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 1. С. 141-145.
35. Дадашев Б.А., Аббасова С.Г. Влияние концентрации окиси калия на свойства алюмохромового катализатора // Азерб. хим. ж. 1976. № 12. С. 15-18.
36. Damon J.P., Scokart P.O. Acid-Base Properties of Alkali Promoted Chromia-Alumina Catalysts // Chem. Lett. 1980. N 3. P. 327-330.
37. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М., Тимофеева Е.А., Алешин Э.Г., Иванковский В.Э. Влияние окиси калия на дегидрирующие активные центры алюмохромовых катализаторов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 7. С. 1476-1480.
38. Стерлигов О.Д., Елисеев Н.А. О процессе разработки алюмо-хром-калиевого катализатора при дегидрировании изопентана. Влияние содержания щелочи // Нефтехимия. 1964. Т. 4. № 4. С. 540-545.
39. Селвуд П. Магнетизм и структура твердых катализаторов // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. – М.: ИЛ. 1955. С. 391-478.
40. Krmarz W., Zajacki J. Electric Conductivity of Chromium Oxides and Cr-Al Catalysts // Pol. J. Chem. 1982. V. 54. N 10. P. 2075-2078.
41. Стерлигов О.Д., Елисеев Н.А. Влияние восстановления на свойства алюмохромокалиевого катализатора в процессе дегидрирования изопентана в изоамилены // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 4. С.

829-833.

42. Стерлигов О.Д., Баркова А.П. Алюмохромонариевые катализаторы в процессе дегидрирования изопентана в изопентены // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 1. С. 62-68.

43. Фридштейн И.Л., Зимица Н.А. Влияние восстановления и окисления на активность алюмохромовых катализаторов. I. Восстановление катализаторов // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 1. С. 103-111.

44. Van Reijen L.L., Sachtler W.M.H., Cossee P., Brower D.M. The Active Sites on Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. – Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1965. V. 2. P. 829-843.

45. Словецкая К.И., Рубинштейн А.М. О валентном состоянии хрома в активных центрах на дегидрирующем алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 2. С. 342-344.

46. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир. 1973. – 385 с.

47. Розенталь А.Л., Набережнова Г.Н. Изучение активности хромоалюминиевого катализатора при отравлении водой и активации водородом // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1589-1592.

48. Дмитриев Р.В., Каляев Г.И., Бронников О.Д., Ходаков Ю.С., Миначев Х.М. Хемосорбция водорода и воды на окиси хрома и алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1509-1513.

49. Словецкая К.И., Бруева Т.Р., Рубинштейн А.М. Адсорбция н-гексана на алюмохромокалиевом катализаторе // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 3. С. 566-568.

50. Винникова Т.С., Словецкая К.И., Рубинштейн А.М. Влияние химического состава на содержание двухвалентного хрома в восстановленных алюмохромовых катализаторах // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 1282-1287.

51. Миначев Х.М., Ходаков Ю.С. Закономерности подбора окисных катализаторов гидрирования и изомеризации олефинов и H-D-обмена // Всес. школа по катализаторам. Лекции. – Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН. 1982. Ч. 1. С. 47-70.

52. Стерлигов О.Д., Розенгарт М.И., Гутис К.М., Медведев В.Н., Барышникова В.И., Абдусаламов В.М. Дегидрирование и дегидроциклизация парафиновых углеводородов на окиснохромовых катализаторах с разными носителями // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 2. С. 237-241.

53. Indovina V. Supported Oxides: Preparation, Characterization and Catalytic Activity of CrO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> and VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> // Catal. Today. 1998. V. 41. NN 1-3. P. 95-109.

54. Cutrufello M.G., De Rossi S., Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V. Preparation, Characterisation and Activity of Chromia–Zirconia Catalysts for Propane Dehydrogenation // Thermochim. Acta. 2005. V. 434. NN 1-2. P. 62-68.

55. Korhonen S.T., Airaksinen S.M.K., Bañares M.A., Krause A.O.I. Isobutane Dehydrogenation on Zirconia-, Alumina-, and Zirconia/Alumina-Supported Chromia Catalysts // Appl. Catal. A. 2007. V.333. N 1. P.30-41.

56. Hakuli A., Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I. Dehydrogenation of *i*-Butane on CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts // J. Catal. 1999. V. 184. N 2. P. 349-356.

57. Буянов Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. – Новосибирск: Наука, 1968. – 64 с.

58. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов – Новосибирск: Наука, 1983. – 240 с.

59. Хьюз Р. Деактивация катализаторов. – М.: Химия, 1989. – 280 с.

60. 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.

61. Korhonen S.T., Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. In Situ Characterization of Carbonaceous Deposits Formed on Chromia/Zirconia during Isobutane Dehydrogenation // Catal. Today. 2006. V. 112. NN 1-4. P. 37-39.

62. Puurunen R.L., Weckhuysen B.M. Spectroscopic Study of the Irreversible Deactivation of Chromia/Alumina Dehydrogenation Catalysts // J. Catal. 2002. V. 210. N 2. P. 418-430.

63. Gorris O.F., Cadús L.E. Supported Chromium Oxide Catalysts Using Metal Carboxylate Complexes: Dehydrogenation of Propane // Appl. Catal. A. 1999. V. 180. N 1-2. P. 247-260.

64. Trifirò F., Cavani F. Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes // Catalytica Studies. Study N 4192 OD. – Mountain View, CA (USA): Catalytica Studies Division, 1993. – 215 pp.

□ Авторы статьи :

Петров  
Иван Яковлевич  
- канд.хим. наук, научный сотр. лабора-  
тории физико-химии наноструктуриро-  
ванных углеродных материалов Кеме-  
ровского филиала Института химии  
твёрдого тела и механохимии СО РАН  
e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов  
Борис Григорьевич  
- докт. хим. наук, проф. каф. химиче-  
ской технологии твёрдого топлива и экологии  
КузГТУ  
Тел. 3842-58-60-39