

подачи водяного пара – 1000 ч^{-1} ; $t = 1 \text{ ч}$. Состав исходного сырья и продуктов его дегидрирования определяли хроматографически с использованием шестиметровой колонки диаметром 3 мм, заполненной диатомовым кирпичом (фракция частиц с размерами 0,25-0,50 мм), пропитанным 15 масс.% триэтиленгликольдибутирата – для анализа углеводородов состава $\text{C}_2\text{-C}_5$, или составной 3-х-метровой колонки диаметром 3 мм, заполненной микропористым силикагелем марки КСМ (1 м, фракция частиц с размерами 0,2-0,3 мм) и цеолитом NaX (2 м, фракция частиц с размерами 0,2-0,3 мм) – для анализа легких газов (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO и CO_2).

Обработка хроматограмм производилась методом внутренней нормализации с использованием поправочных коэффициентов [13].

Каталитические свойства исследуемых образцов оценивали по выходу изопрена, селективности процесса по изопрену и коксообразующей способности катализатора (содержанию кокса). Содержание кокса на катализаторах определяли весовым методом, основанным на окислении навески закоксованного катализатора в токе кислорода при 900°C [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение содержания кокса и стабильность работы катализатора в процессе дегидрирования изоамиленов. Временные зависимости дегидрирующей активности, селективности и коксообразующей способности для свежего $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора приведены на рис. 1.

Как видно из рис.1, максимальная скорость образования кокса наблюдается в первые минуты работы катализатора; затем скорость его накопления снижается, и после 6-и часов работы концен-

трация углерода в коксовых отложениях выходила на насыщение. Выходы изопрена и селективность по $i\text{-C}_5\text{H}_8$ в течение первых 4-х часов работы катализатора были практически постоянными, но при $t > 3\text{-}4 \text{ ч}$ эти показатели заметно снижались (с 38-40% и 78-82% до 25-27% и 68-70% для $t = 2\text{-}3 \text{ ч}$ и $t = 8\text{-}9 \text{ ч}$, соответственно). Это происходило, главным образом, вследствие образования углеродистых отложений. Следовательно, после 4-х-часовой эксплуатации АМХН-катализатора требуется его окислительная регенерация для удаления углеродистых отложений и восстановления его каталитической активности.

Фазовый состав исходных и регенерированных катализаторов. Результаты рентгенофазового анализа некоторых окисленных и регенерированных образцов $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системы представлены на рис. 2. Данные РФА показывают, что фазовый состав свежих и полностью регенерированных $\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов был идентичным, т.е. он включал шпинельную ($d/n = 2,28; 2,39; 1,982; 1,545; 1,404 \text{ \AA}$), молибдатную ($d/n = 4,285; 4,030; 3,845; 3,805; 3,508; 3,421 \text{ \AA}$) и корундовую ($d/n = 2,672; 2,482; 1,667 \text{ \AA}$) фазы (рис. 2).

Каких-либо существенных различий между фазовыми составами свежего и подвергнутого циклическим обработкам (как с «мягким», так и с «жестким» режимами регенерации) $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора не отмечалось.

Однако рентгеновские линии от шпинельной фазы, а также рефлексы «молибдатной» и корундовой фаз в «жестко» регенерированных образцах были более интенсивными и лучше разрешенными. Это может быть связано с улучшением степени кристалличности данных фаз в процессе спекания частиц АМХН-катализатора.

Кроме того, все возрастающая асимметрия линии с $d/n \sim 1,98 \text{ \AA}$ и появление некоторых но-

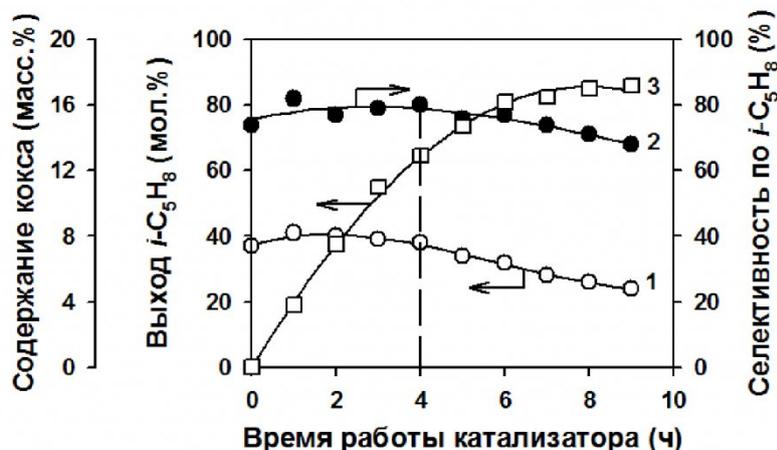


Рис. 1. Временные зависимости выхода изопрена (1), селективности по изопрену (2) и содержания кокса (3) на АМХН-катализаторе в процессе дегидрирования изоамиленов. Условия реакции: $T = 620^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи изоамиленов – 150 ч^{-1} ; мольное разбавление изоамиленов водяным паром – 10:1.

вых рефлексов с $d/n = 2,85; 2,72; 2,02 \text{ \AA}$ на дифрактограммах «жестко» регенерированных образцов может указывать на образование небольших количеств высокотемпературных модификаций оксида алюминия – δ - и/или θ - Al_2O_3 (рентгенографически надежно различить эти фазы не представлялось возможным вследствие малого количества рефлексов и низкой их интенсивно-

сти).

Изменения характеристик катализатора при его циклической обработке. Результаты экспериментов по влиянию режимов регенерации на свойства АМХН-катализатора представлены в таблице и на рис. 3,4.

При «мягких условиях регенерации в течение первых 10-и циклов эксплуатации катализатора не



Рис. 2. Рентгенограммы исходного АМХН-катализатора и АМХН-катализатора, подвергнутого циклическим обработкам с «мягким» и «жестким» режимами регенерации. Условные обозначения: \circ - шпинельная фаза ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); \times - $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; \bullet - «молибдатная» фаза

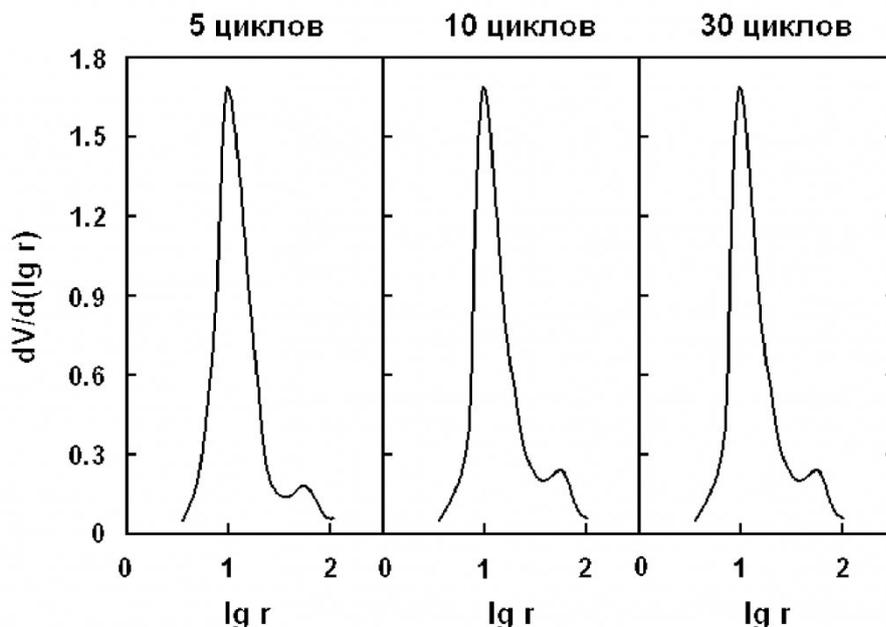


Рис. 3. Кривые распределения объема пор по радиусам для образцов АМХН-катализатора, подвергнутых циклической обработке с «мягким» режимом регенерации.

$\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$); \blacksquare - δ - и/или $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

наблюдалось никаких заметных изменений в его текстуре, каталитической активности, химическом составе и прочности гранул. Но с увеличением количества циклов обработки как показатели каталитической активности (выход $i\text{-C}_5\text{H}_8$ и селективность по $i\text{-C}_5\text{H}_8$), так и параметры механической прочности и удельной поверхности катализатора имеют тенденцию к ухудшению. Эти изменения сопровождаются постепенным снижением содержания MoO_3 в катализаторе. Подобные изменения гораздо более выражены в случае «жестко» регенерированных образцов катализатора (табл.). Так, после 35 циклических обработок катализатора в «жестких» условиях регенерации его прочность на раскалывание падает до 0,39 кг/табл. (против 1,98 кг/табл. для свежего образца); при этом содержание MoO_3 уменьшается до 9,1 масс. %.

Постепенное уменьшение концентрации MoO_3 в катализаторе в ходе его эксплуатации можно объяснить высокой летучестью соединения $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ (молибденовой кислоты), образующегося в результате взаимодействия MoO_3 с H_2O по реакции $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_2(\text{OH})_2$, которое может иметь место при регенерации Mo -содержащих образцов паровоздушной смесью, особенно при $T \geq 600^\circ\text{C}$ [14]. При «мягкой» регенерации катализатора паро-воздушной смесью, т.е. при $T < 600^\circ\text{C}$, летучесть образующегося $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ относительно невысока [14], в результате чего потери молибдена не так заметны.

Наиболее существенные изменения при «жесткой» регенерации происходят в текстуре образцов. Хотя общий объем пор катализатора почти не менялся, его удельная поверхность после 35 циклов обработки с регенерацией в «жестких» условиях снижалась до $32,4 \text{ м}^2/\text{г}$; при этом доля пор с $r_{\text{eff}} \sim 10 \text{ нм}$ заметно уменьшалась, но одно-

временно резко возрастала доля пор с $r_{\text{eff}} \sim 22\text{-}25$ и $45\text{-}50 \text{ нм}$ (ср. рис. 3 и 4).

Известно [15], что различные минеральные носители подвергаются интенсивному спеканию при их термообработке в присутствии паров воды. Кроме того, при высоких температурах прокаливания возрастает мобильность поверхностных MoO_3 -подобных частиц [16] и/или еще более подвижных частиц $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ [14], которые, как было отмечено выше, могут образоваться из MoO_3 в присутствии водяного пара.

Это должно способствовать увеличению скорости поверхностной диффузии соединений молибдена и снижению поверхностной энергии частиц оксида алюминия.

В результате протекания подобных процессов при окислительной регенерации АМХН-катализатора в паровоздушной среде будет происходить интенсивное спекание его частиц, падение удельной поверхности катализатора и глубокая перестройка его пористой структуры. При этом резкое снижение удельной поверхности АМХН-катализатора в ходе его регенерации в «жестких» условиях должно способствовать сегрегации избыточного (сверхмонослойного) оксида молибдена (VI) в отдельную фазу MoO_3 , которая слабее связана с поверхностью носителя и может легче взаимодействовать с парами воды с образованием летучего $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$; это также будет ускорять потерю молибдена при «жестких» условиях регенерации. Аналогичного рода эффекты наблюдались нами ранее и при паровоздушной обработке молибденсодержащих образцов в ходе синтеза алюмомолибденовых и алюмомолибденхромовых катализаторов [9].

Таким образом, наблюдаемые изменения текстуры и химического состава АМХН-катализатора в ходе его циклических обработок, сопровождаю-

Таблица Характеристики регенерированных образцов АМХН-катализатора
(Условия реакции: $T = 620^\circ\text{C}$; $\text{GHSV}_{i\text{-C}_5\text{H}_{10}} = 150 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 10:1$ моль/моль; $t = 4 \text{ ч}$)

Количество циклов обработки	Условия регенерации	Выход $i\text{-C}_5\text{H}_8$ (%)	Селективность (%)	V_{total} ($\text{см}^3/\text{г}$)	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Прочность гранул на раскалывание (кг/табл.)	MoO_3 (масс.%)
0	—	40	78	0,52	75,3	1,98	13,0
5	«Мягкий» режим регенерации с водяным паром ^a	39	82	0,51	73,2	1,75	13,1
10		38	81	0,52	70,5	1,68	12,9
30		35	71	0,49	61,3	1,60	11,9
10	«Жесткий» режим регенерации с водяным паром ^b	35	75	0,47	52,4	0,92	12,5
25		31	70	0,42	40,7	0,72	10,4
35		29	65	0,40	32,4	0,39	9,1
10	«Мягкий» режим регенерации без водяного пара ^c	39	83	0,51	72,8	1,70	12,8
25		40	82	0,51	69,2	1,65	12,8
50		38	85	0,50	66,5	1,64	12,7

^a $T = 620^\circ\text{C}$; $\text{GHSV}_{\text{air}} = 400 \text{ ч}^{-1}$; $\text{GHSV}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ ч}^{-1}$; $t = 1 \text{ ч}$.

^b $T = 560^\circ\text{C}$; $\text{GHSV}_{\text{air}} = 400 \text{ ч}^{-1}$; $\text{GHSV}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ ч}^{-1}$; $t = 1 \text{ ч}$.

^c $T = 580^\circ\text{C}$; $\text{GHSV}_{\text{air}} = 560 \text{ ч}^{-1}$; $t = 4 \text{ ч}$

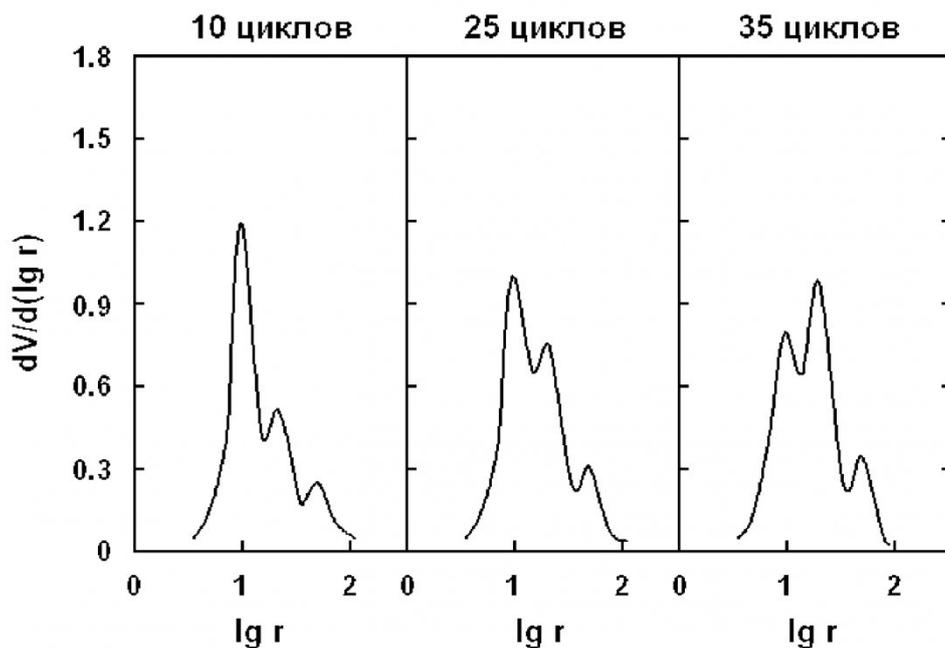


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по радиусам для образцов АМХН-катализатора, подвергнутых циклической обработке с «жестким» режимом регенерации.

щиеся ухудшением каталитических свойств данной системы, очевидно, связаны с протеканием процессов спекания частиц катализатора, что приводит к его дезактивации.

Оптимальные условия регенерации. Как было отмечено выше, в ходе регенерации $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора паровоздушной смесью процессы его спекания, кроме того, могут усиливаться вследствие повышенной мобильности MoO_3 [16] и/или образующегося $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ [14], вызванной воздействием высоких температур и присутствием водяного пара. Однако процессы спекания частиц катализаторов также резко усиливаются и вследствие значительных тепловых ударов, которые испытывают катализаторы при быстром сгорании углеродистых отложений на стадии регенерации [10,17].

Для устранения нежелательных факторов, ухудшающих свойства исследуемой каталитической системы при выжиге кокса, нами были проведены эксперименты по длительной эксплуатации $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора с его периодической окислительной регенерацией в «мягких» условиях без водяного пара.

С этой целью был выбран режим работы катализатора с его регенерацией сухим воздухом при пониженной температуре: 1) стадия дегидрирования: $T = 620^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи $i\text{-C}_5\text{H}_{10} - 150 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 10:1$ моль/моль; $t = 4 \text{ ч}$; 2) стадия регенерации: $T = 580^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи воздуха $- 560 \text{ ч}^{-1}$; $t = 4 \text{ ч}$. Катализатор в этих условиях проработал 50 циклов без существенного ухудшения физико-химических и ката-

литических характеристик (см. табл.).

Несмотря на то, что продолжительность стадии регенерации до полного выжига кокса пришлось увеличить в 4 раза, потери молибдена в этом случае были крайне незначительны, суммарный объем пор практически не изменился, а потери удельной поверхности и механической прочности не превышали 15-20%. Дополнительным преимуществом такого способа регенерации АМХН-катализатора является снижение суммарного расхода водяного пара, на производство которого в процессе получения изопрена потребляется достаточно большое количество энергии.

Таким образом, в ходе обычной окислительной регенерации закоксованного АМХН-катализатора ($\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$) дегидрирования изоамиленов паровоздушной смесью при $T = 600-620^\circ\text{C}$ в химическом составе катализатора отмечаются заметные потери MoO_3 [в виде летучего $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$]; при этом сам катализатор подвергается значительным тепловым ударам, которые сопровождаются быстрым его спеканием, дезактивацией и ухудшением прочностных характеристик.

Достаточно стабильная и эффективная работа АМХН-катализатора в ходе его длительной циклической эксплуатации в режиме дегидрирование $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ /окислительная регенерация (по крайней мере, на протяжении 50-и циклов) может быть реализована в случае проведения стадии регенерации при $T \sim 580^\circ\text{C}$ с использованием в качестве окисляющего агента сухого воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мушенко Д.В., Левина М.И., Таммик М.Э. Гидрогенизация широкой фракции каталитического крекинга Ромашкинской нефти на катализаторах с повышенной расщепляющей способностью // Производство моторных топлив (Тр. ВНИИнефтехим. Вып. 3). – Л.: ГНТИ. 1960. С. 173-178.
2. Любовская Т.С. Аллюмохромомолибденовые катализаторы в реакциях превращения метилциклогексана и н-гептана // Катализаторы и каталитические превращения соединений: Сб. науч. тр. – Ташкент: ФАН. 1979. С. 40-55.
3. Фридман В.З. Исследование и разработка процесса дегидрирования изоамиленов на алюмомолибденхромнатриевом катализаторе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, КХТИ. – 1981. – 23 с.
4. Petrov I.Y., Tryasunov B.G. Catalytic Dehydrogenation of Isopentenes to Isoprene over γ -Alumina-Supported Cr_2O_3 - MoO_3 -Based Catalysts // *Pol. J. Environ. Stud.* 2005. V.14. Supplement IV. P.25-29.
5. Эльберт Э.И., Чуб Л.Г., Суховеев С.Г., Гарбер Ю.Н., Трясунов Б.Г. Исследование свойств алюмомолибденхромнатриевого катализатора в процессе его эксплуатации и регенерации // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. науч. тр. / Иванов. хим.-технол. ин-т. Иваново. 1973. Вып. 1. С. 103-107.
6. Чуб Л.Г., Гарбер Ю.Н., Эльберт Э.И., Суховеев С.Г., Бовкун Р.А. Получение мезитилена способом каталитического дегидрирования // *Кокс и химия.* 1974. № 4. С. 31-35.
7. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Дегидрирование изопентенов в изопрен на каталитических системах $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированных Na_2O // *Химия нефти и газа: Матер. VI Междунар. конф.* Томск. 5-9 сентября 2006 г. Томск: Изд-во Ин-та оптики и атмосферы СО РАН. 2006. С. 430-433.
8. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Формирование фазового состава и термическая стабильность (Na_2O)- Cr_2O_3 - $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета.* 2012. № 5. С. 94-106.
9. Эльберт Э.И., Фридман В.З., Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Влияние условий приготовления на фазовый состав и макроструктуру алюмомолибденхромовых катализаторов // *Ж. прикл. химии.* 1983. Т. 56. № 9. С. 1977-1983.
10. Буянов Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. – Новосибирск: Наука, 1968. – 64 с.
11. X-Ray Powder Diffraction File, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. – Philadelphia, PA (USA), 1973.
12. Галимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. – 191 с.
13. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
14. Glemser O., Haeseler R. v. Gasformige Hydroxide. IV. Über gasformige Hydroxide des Molybdäns und Wolframs // *Z. anorg. allg. Chem.* 1962. Bd. 316. S. 168-181.
15. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
16. Ratnasamy P., Mehrotra R.P., Ramaswamy A.V. Interaction between Active Components and Support in Co-Mo- Al_2O_3 Systems // *J. Catal.* 1974. V. 32. N 1. P. 63-71.
17. Хьюз Р. Деактивация катализаторов. – М.: Химия, 1989. – 280 с.

Авторы статьи

Петров Иван Яковлевич,
кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения СО РАН. e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов Борис Григорьевич,
доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии твердого топлива и экологии Кузбасского государственного технического университета.

Поступило в редакцию 14.03.2015