

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ НОСИТЕЛЯ
МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА
СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ИЗОБУТАНА**

**Гизятуллин Р.Н., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THE POROUS SYSTEM OF THE
CARRIER OF A MICROSPHERICAL ALUMINUM-CHROMIUM CATALYST ON
THE STATE OF OXYGEN COMPOUNDS OF CHROMIUM AND CATALYTIC
PARAMETERS IN THE PROCESS OF ISOBUTANE DEHYDROGENATION**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань

E-mail: gramil.03@mail.ru

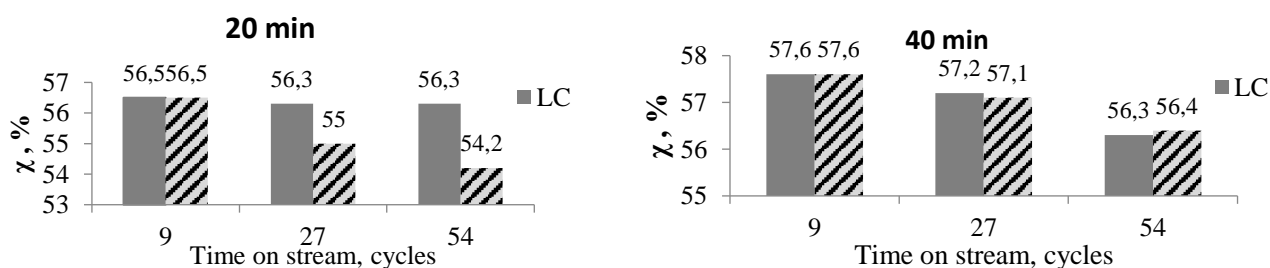
Методами РФА, РФлС, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-Вид-, Раман-спектроскопии, ТПД-NH₃, ТПВ, хемсорбции кислорода, химического анализа изучено влияние параметров пористой системы носителя со структурой γ -Al₂O₃ микросферических алюмохромовых катализаторов на состояние кислородных соединений хрома и на каталитические показатели в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в условиях длительного пребывания в лабораторном реакторе при температурах реакции, регенерации, соответствующих промышленному процессу дегидрирования изобутана в изобутилен. Объектами исследования являлись микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования изобутана в изобутилен с размером гранул 40-150 мкм. Для их синтеза использовали промышленные алюмооксидные носители со структурой γ -Al₂O₃, которые получали прокаливанием при 550°C микросферических бемитных носителей, синтезированных по ранее разработанной технологии последовательной термической и гидротермальной обработки тригидроксида алюминия в автоклаве при T=180-190°C в течение 60 мин. Катализаторы готовили пропиткой носителей водным раствором хромовой кислоты и карбоната калия с последующей сушкой в вакууме. В промышленном вакуумном смесителе получали промышленный образец, в лабораторном роторно-вакуумном испарителе – лабораторный.

В свежих лабораторном и промышленном АХК общее содержание хрома составило 7.1 и 7.4% соответственно, калия – 1.0 и 1.7% соответственно. После 54 циклов испытаний содержание хрома в обоих катализаторах составило 7.5%, калия – не изменилось. В табл. 1 приведены данные по распределению хрома в составе его различных кислородных соединений в свежих и отработанных образцах АХК.

Таблица 1. Содержание и поверхностные концентрации хрома в различных видах его кислородных соединений в образцах АХК

Виды кислородных соединений хрома	Содержание (мас.%) хрома и его поверхностная концентрация (ат _{Cr} /нм ²)			
	Лабораторный АХК		Промышленный АХК	
	Свежий	54 цикла	Свежий	54 цикла
Cr ₂ O ₃ и хроматы	7.1 (20.1)	7.5 (21.6)	7.4 (9.9)	7.5 (11.6)
α-Cr ₂ O ₃	3.6 (10.2)	3.5 (10.1)	-	-
Аморфный Cr ₂ O ₃	2.8 (7.8)	3.0 (8.7)	5.6 (7.5)	5.7 (8.8)
Хроматы	0.7 (2.1)	1.0 (2.8)	1.8 (2.4)	1.8 (2.8)
Привитая форма	0.2 (0.6)	0.2 (0.7)	0.5 (0.6)	0.5 (0.8)
Растворимая форма	0.5 (1.5)	0.7 (2.1)	1.3 (1.7)	1.3 (2.0)

Катализаторы существенно отличаются значениями поверхностных концентраций хрома. В лабораторном образце высокую поверхностную концентрацию хрома обеспечивает α-Cr₂O₃, вклад которого достигает 51%. За вычетом хрома, включенного в состав хроматов, вклад аморфного Cr₂O₃ в поверхностную концентрацию хрома снижается до 39% в свежем образце и 40% после 54 циклов испытаний. В промышленном АХК он значительно выше и составляет 76%. Для обоих АХК в начале испытаний вычисленные суммарные поверхностные концентрации хрома, обусловленные аморфным Cr₂O₃ и обеими формами хроматов, равны 9.9 ат_{Cr}/нм² вследствие чего отмечаются одинаковые значения начальной конверсии изобутана в их присутствии – 56.5% на 20 минуте и 57.6% на 40 минуте первого цикла (рис. 1). При этом свежие лабораторный и промышленный катализаторы обеспечивают различные выходы целевого и побочных (C₁-C₃ углеводороды, углеродистые отложения) продуктов дегидрирования изобутана. Большая активность лабораторного катализатора связана с формированием на его поверхности преимущественно устойчивых к нежелательной агломерации малых частиц аморфного Cr₂O₃ и полихроматов стабилизированных ограниченным пространством между крупными кристаллами α-Cr₂O₃.



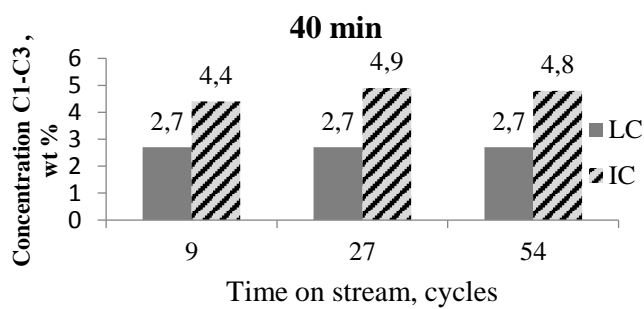
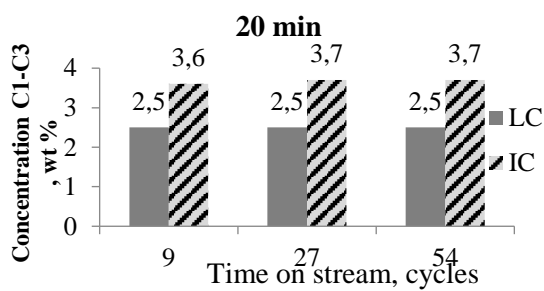
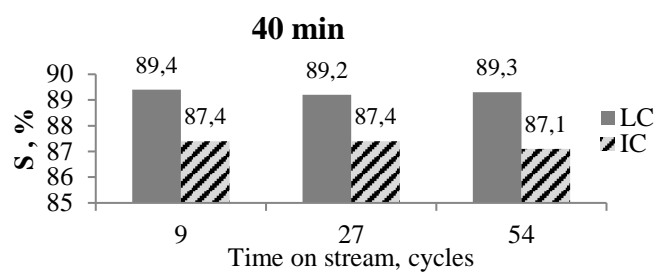
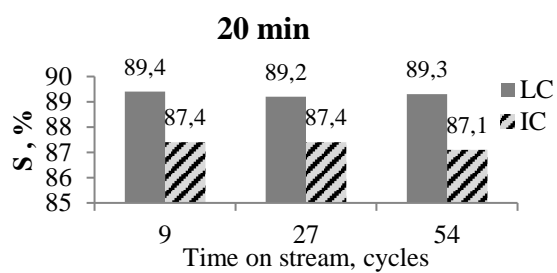


Рис. 1 Каталитические показатели: лабораторного (LC) и промышленного (IC) образцов