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

## <u>Гизятуллов Р.Н.,</u> Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А. NFLUENCE 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: <u>gramil.03@mail.ru</u>

Методами РФА, РФлС, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-Вид-, Раманспектроскопии, ТПД-NH<sub>3</sub>, ТПВ, хемрсорбции кислорода, химического анализа изучено влияние параметров пористой системы носителя co структурой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микросферических алюмохромовых катализаторов на состояние кислородных соединений хрома и на каталитические показали 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые получали прокаливанием при 550°C носителей, микросферических бемитных 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.

	Содержание (мас.%) хрома и			
Виды кислородных	его поверхностная концентрация (ат <sub>Сг</sub> /нм <sup>2</sup> )			
соединений хрома	Лабораторный АХК		Промышленный АХК	
	Свежий	54 цикла	Свежий	54 цикла
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и хроматы	7.1 (20.1)	7.5 (21.6)	7.4 (9.9)	7.5 (11.6)
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6 (10.2)	3.5 (10.1)	-	-
Аморфный Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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)

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

Катализаторы существенно отличаются значениями поверхностных концентраций хрома. В лабораторном образце высокую поверхностную концентрацию хрома обеспечивает α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вклад которого достигает 51%. За вычетом хрома, включенного в состав хроматов, вклад аморфного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 суммарные испытаний вычисленные поверхностные концентрации хрома, обусловленные аморфным Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обеими формами хроматов, равны 9.9 ат<sub>Cr</sub>/нм<sup>2</sup> 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 (С1-С3 углеводороды, углеродистые отложения) продуктов дегидрирования изобутана. Большая активность лабораторного катализатора связана с формированием на его поверхности преимущественно устойчивых к нежелательной агломерации малых частиц аморфного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полихроматов стабилизированных ограниченным пространством между крупными кристаллами α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





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