

## ИССЛЕДОВАНИЕ Cr-Zr ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

А.В. Зубков, Т.А. Бугрова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zubkov.chem@gmail.com](mailto:zubkov.chem@gmail.com)

## INVESTIGATION OF Cr-Zr OXIDE CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION

A.V. Zubkov, T.A. Bugrova

Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov

Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, Russia 634050

E-mail: [zubkov.chem@gmail.com](mailto:zubkov.chem@gmail.com)

**Abstract.** Two series of chromium-zirconium mixed oxide catalysts with different Cr/Zr molar ratio were prepared by co-precipitation method. Porous structure of catalysts was investigated by low-temperature  $N_2$  adsorption, phase composition and chromium state of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction with  $H_2$  (TPR- $H_2$ ). The mixed catalysts were studied in non-oxidative dehydrogenation of propane at 550 °C. The catalysts obtained without ageing were shown higher activity in propane dehydrogenation due to possible higher content of reducible  $Cr^{5+/6+}$ .

**Введение.** Гетерогенные катализаторы находят широкое применение в различных отраслях химического производства. Одним из крупных промышленных процессов является каталитическое дегидрирование предельных углеводородов. Продукты дегидрирования (пропилен, изобутилен и так далее) в дальнейшем служат в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других важных химических соединений [1]. Основными типами катализаторов для дегидрирования  $C_3$ - $C_5$  алканов являются катализаторы, содержащие  $CrO_x$  или Pt-Sn в качестве активного компонента. При этом платина является дорогостоящим и ограниченно доступным металлом, в то время как некоторые соединения хрома являются токсичными [2]. Однако альтернативные системы в значительной степени уступают «классическим» промышленным катализаторам, а в связи с ужесточением требований к экологической безопасности и энергоэффективности производств, актуальной задачей является разработка катализаторов с низким содержанием оксидов хрома, обладающих высокой активностью в реакциях дегидрирования предельных углеводородов [3]. Для получения промышленных  $CrO_x$  или Pt-Sn катализаторов как носитель используется оксид алюминия, однако главным его недостатком является высокая кислотность поверхности, которая приводит к протеканию побочных реакций. Также в качестве носителей исследуются такие системы как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ . Среди хромсодержащих катализаторов на их основе наибольшую активность в реакциях дегидрирования проявляет оксид хрома, нанесенный на поверхность  $ZrO_2$ , что объясняется стабилизацией хрома в активном высокодисперсном состоянии [4-6]. Одним из наиболее распространенных методов получения хромциркониевых систем является метод

соосаждения. При этом влияние условий синтеза и соотношения Cr/Zr на фазовый состав и каталитическую активность таких систем в дегидрировании алканов изучено мало.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и мольного соотношения Cr/Zr смешанных Cr-Zr оксидов на физико-химические и каталитические свойства катализаторов.

**Материалы и методы исследования.** Синтез Cr-Zr оксидных катализаторов с разным мольным соотношением Cr/Zr проводили методом соосаждения. Расчетное количество  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и/или  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  растворяли в дистиллированной воде. Осаждение проводили, добавляя по каплям концентрированный раствор  $NH_4OH$  до достижения  $pH=9$ . Для получения двух серий катализаторов осадки гидроксидов хрома и/или циркония промывали и фильтровали непосредственно после осаждения (серия «без старения») или выдерживали (старили) в маточном растворе в течение 24 часов, промывали дистиллированной водой и фильтровали (серия «со старением»). Все образцы сушили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в ночь и прокаливали при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов.

Изучение пористой структуры проводилось методом низкотемпературной сорбции азота ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) на анализаторе удельной поверхности и пористости, фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), особенности восстановления катализатора – методом температурно-программируемого восстановления в водороде (ТПВ- $H_2$ ). Каталитическую активность исследовали в реакции неокислительного дегидрирования пропана при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Результаты.** Результаты исследований методом низкотемпературной адсорбции азота указывают на то, что все синтезированные катализаторы обладают мезопористой структурой. Значения удельной поверхности для двух серий смешанных оксидов, полученных со старением и без старения осадка, представлены в таблице 1. Для серии катализаторов без старения характерно изменение удельной поверхности с увеличением содержания хрома. Значения удельной площади поверхности для данных систем изменяются от  $24\text{ м}^2/\text{г}$  ( $ZrO_2$ ) до  $107\text{ м}^2/\text{г}$  ( $Cr_{10}Zr_{90}O_x$ ). Дальнейшее увеличение содержания хрома до 20 мол. % ведет к уменьшению удельной поверхности ( $77\text{ м}^2/\text{г}$  для  $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ ). Для катализаторов, полученных без старения, наблюдалось распределение пор по размерам в диапазоне от 2 до 21 нм, при этом для серии «со старением» характерно более узкое распределение пор от 2 до 6 нм. Значения удельной поверхности для образцов со старением изменялись в диапазоне от 38 до  $62\text{ м}^2/\text{г}$ , а для  $ZrO_2(c)$  это значение составило  $5\text{ м}^2/\text{г}$ .

Согласно данным РФА, на рентгенограммах для  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(c)$  наблюдаются рефлексы моноклинной и тетрагональной модификаций  $ZrO_2$ . Увеличение содержания хрома в катализаторе ведет к стабилизации  $ZrO_2$  преимущественно в тетрагональной модификации. При этом тетрагональная фаза  $ZrO_2$  в смешанных оксидах, полученных со старением, преобладает даже при низких содержаниях хрома, в то время как образцы  $Cr_1Zr_{99}O_x - Cr_5Zr_{90}O_x$  без старения представлены главным образом моноклинной фазой  $ZrO_2$ . Для катализаторов  $Cr_{10}Zr_{90}O_x$  и  $Cr_{10}Zr_{90}O_x(c)$  характерно присутствие только тетрагональной фазы  $ZrO_2$ , что указывает на стабилизацию хрома в рентгеноаморфных состояниях. Рефлексы фазы  $\alpha-Cr_2O_3$  наблюдаются лишь в катализаторе  $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ , полученном без старения. Смещение рефлексов фазы  $ZrO_2$  в область больших углов при высоких содержаниях хрома в катализаторах возможно из-за встраивания ионов хрома в структуру  $ZrO_2$ .

Согласно результатам ТПВ- $H_2$  для профилей восстановления катализаторов из обеих серий характерно два широких пика поглощения водорода с максимумами температур при  $351-383\text{ }^\circ\text{C}$  и  $488-$

535 °С. Так как интенсивность этих пиков увеличивается с увеличением содержания хрома, эти пики могут быть отнесены к восстановлению  $\text{Cr}^{n+}$  из высоко валентных состояний ( $\text{Cr}^{5+/6+}$ ). Расчетное количество расхода  $\text{H}_2$  представлено в таблице 1.

Таблица 1  
Значения удельной поверхности и количество поглощенного  $\text{H}_2$  для смешанных оксидов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$n(\text{H}_2), \text{ мкмоль}/\text{г}$	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$n(\text{H}_2), \text{ мкмоль}/\text{г}$
$\text{ZrO}_2$	23	-	$\text{ZrO}_2(\text{с})$	5	78
$\text{Cr}_1\text{Zr}_{99}\text{O}_x$	24	241	$\text{Cr}_1\text{Zr}_{99}\text{O}_x(\text{с})$	54	334
$\text{Cr}_3\text{Zr}_{97}\text{O}_x$	76	541	$\text{Cr}_3\text{Zr}_{97}\text{O}_x(\text{с})$	59	496
$\text{Cr}_5\text{Zr}_{95}\text{O}_x$	65	677	$\text{Cr}_5\text{Zr}_{95}\text{O}_x(\text{с})$	37	682
$\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{90}\text{O}_x$	107	981	$\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{90}\text{O}_x(\text{с})$	62	956
$\text{Cr}_{20}\text{Zr}_{80}\text{O}_x$	77	942	$\text{Cr}_{20}\text{Zr}_{80}\text{O}_x(\text{с})$	42	893

В ходе проведенных каталитических исследований для смешанных оксидов в реакции дегидрирования пропана установлено, что наибольшую активность и селективность по пропилену проявляли катализаторы, полученные без старения, что может быть связано с большим содержанием  $\text{Cr}^{5+/6+}$ , способного к восстановлению.

**Выводы.** Таким образом, синтезированные катализаторы имеют различную структуру и фазовый состав. При этом серия образцов, полученная без старения, более активная в реакции дегидрирования, что можно объяснить свойством оксида циркония, стабилизировать хром в высокодисперсном состоянии, высокими значениями удельной поверхности данной серии и содержанием большей доли высоковалентного состояния хрома ( $\text{Cr}^{5+/6+}$ ). Предложенный подход к проведению синтеза создаст основу для разработки альтернативных высокоактивных катализаторов для неокислительного дегидрирования пропана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в промышленности. – 2012. – Т. 3. – С. 65.
2. Sattler J. J. H. B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chemical Reviews. – 2014. – P. 3.
3. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Bulk binary  $\text{ZrO}_2$ -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chemical Communications. – 2016. – P. 1.
4. Kambur A., Pozan G.S., Boz I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  binary oxide nanoparticles // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – P. 149–158.
5. Annuar N.H.R., Jalil A.A., Triwahyono S., Ramli Z. Relating cumene hydrocracking activity to the acidic center of  $\text{CrO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2013. – P. 162–172.
6. Bugrova T., Litvyakova N., Mamontov G. Effect of Zirconia Additives on the Activity of the  $\text{Cr}/\text{SiO}_2$  catalyst in isobutane dehydrogenation // Kinetics and Catalysis. – 2015. – P. 758–763.