

УДК 542.973.2+547.313.5

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, И. Г. БОРИСОВИЧ,
О. Д. СТЕРЛИГОВ, В. Н. МЕДВЕДЕВ, В. Э. ВАССЕРБЕРГ

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОАДСОРБЦИОННЫХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА В ИЗОПЕНТЕНАХ

В недавних публикациях (¹, ²) описан метод получения поликомпонентных окисных и металл-окисных (³) катализаторов путем дозированной адсорбции и последующего разложения паров активного компонента ($\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Ni}(\text{CO})_4$) на различных участках неоднородной поверхности носителя, в частности — окиси алюминия. Этот способ открывает новые возможности регулирования и селективности катализаторов и дает ценную информацию о процессе формирования их активной поверхности. Приготовление алюмохромовых катализаторов дегидрирования способом адсорбции хлористого хрома из газовой фазы в литературе описано не было.

Нами на одном и том же носителе — промышленном образце активной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (удельная поверхность $190 \text{ м}^2/\text{г}$) были приготовлены способами адсорбции паров CrO_2Cl_2 (серия I) и пропитки водным раствором хромовой кислоты (серия II) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы с содержанием окиси хрома от 1 до 8 вес.%. Образцы серии I готовили в адсорбционной установке с весами Мак-Бена. Навеску Al_2O_3 тренировали при 500° с откачкой до вакуума не менее $1 \cdot 10^{-3}$ тор в течение 5 час., после чего прекращали откачку, охлаждали до комнатной температуры и с помощью электромагнита разбивали ампулу с CrO_2Cl_2 , помещенную в испарителе, охлаждаемом жидким азотом. Для проведения адсорбции жидкий азот заменяли охладительной смесью из воды и тающего льда (упругость паров CrO_2Cl_2 при $0^\circ \sim 1,5$ тор). После адсорбции требуемого количества CrO_2Cl_2 процесс прерывали и в гильзу впускали газообразный аммиак для разложения адсорбированного Al_2O_3 и оставшегося в испарителе хлористого хрома по реакции



Затем образцы прогревали в атмосфере аммиака при 400° в течение 5 час. В некоторых опытах хлористый хромил разлагали парами воды, что не привело к изменению активности получаемых образцов, но оказалось менее удобным.

Поскольку из 1 моля CrO_2Cl_2 образуется 0,5 моля Cr_2O_3 и разница в определении расчетным путем значений элементарных площадок этих молекул (29 и $14,5 \text{ \AA}^2$ соответственно) значительна, максимальная расчетная степень заполнения поверхности Al_2O_3 после разложения одного монослоя хлористого хрома не превышает $\sim 1/4$ монослоя Cr_2O_3 . В действительности, ввиду возможности образования не только монослоя, но и полислоевых островков или кристаллитов Cr_2O_3 , эта величина может быть еще меньше.

Катализаторы серии II готовили пропиткой Al_2O_3 водным раствором хромовой кислоты (исходя из величины влагоемкости носителя), избыток воды упаривали, сушили 2 часа при 120° и в течение 9 час. нагревали в токе сухого воздуха при постепенном росте температуры до 650° .

Реакцию дегидрирования хроматографически чистого изопентана проводили в одночасовых опытах при 500° и объемной скорости 1 час^{-1} по методике (⁴) в проточной установке с вертикальным кварцевым реактором, содержащим 2 мл катализатора (размер зерен 2–3 мм). Предварительными опытами было показано, что изменение размеров зерен в пределах 0,5–3 мм не изменяло выходов продуктов реакции и, следовательно, диффузионные затруднения отсутствовали. Перед опытом катализатор

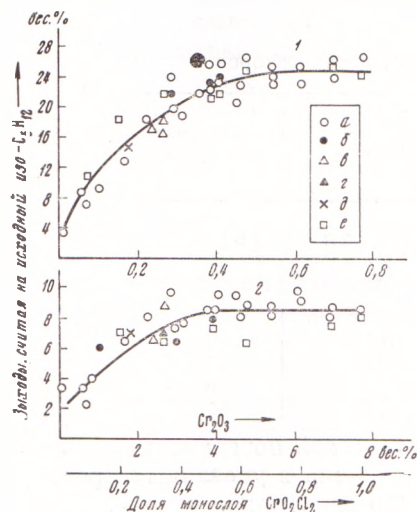


Рис. 1

Рис. 1. Влияние величины монослоя CrO_2Cl_2 и весового содержания Cr_2O_3 в газоадсорбционных алюмохромовых катализаторах на выход изопентенов и изопрена (1) и продуктов скелетной изомеризации (2). а — размер зерен Al_2O_3 2–3 мм; б — разложение CrO_2Cl_2 парами воды; в — размер зерен Al_2O_3 0,5–2 мм; г, д — десорбция CrO_2Cl_2 при 20 и 400° соответственно; е — алюмохромовые катализаторы, приготовленные пропиткой (содержание Cr_2O_3 для них выражено только вес.%)

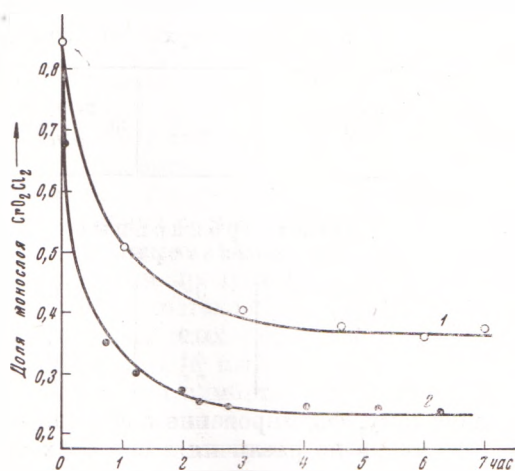


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества CrO_2Cl_2 , оставшегося после десорбции на поверхности Al_2O_3 , от продолжительности откачки и температуры опыта: 1 — 20° , 2 — 400°

прогревали в токе сухого воздуха 1 час при 550° , причем в случае газоадсорбционных образцов выделялись NH_3 и NH_4Cl . После опыта катализатор регенерировали 1 час в токе воздуха при той же температуре. Выходы продуктов дегидрирования (изопентены и изопрен) и скелетной изомеризации (углеводороды C_5 нормального строения) рассчитывали по данным хроматографического анализа жидкого катализатора (⁴); газообразные продукты не учитывали. Средние данные из 3–5 опытов по каждому образцу приведены на рис. 1. Содержание Cr^{6+} в окисленных образцах определяли с помощью иодометрического титрования водных вытяжек.

Измерение величины удельной поверхности катализаторов по адсорбции азота (по методике (⁵)) показало, что она уменьшается по сравнению с исходной Al_2O_3 , однако с ростом содержания Cr_2O_3 до 8 вес. % она не изменяется, оставаясь одинаковой для образцов обеих серий (табл. 1).

Влияние поверхностной концентрации (и, соответственно, весового содержания) Cr_2O_3 в образцах серий I и II на выходы продуктов реакции показано на рис. 1, из которого видно, что возрастание количества окиси хрома в газоадсорбционных образцах до величины, соответствующей примерно половине монослоя адсорбированного хлористого хрома, увеличивает выход изопентенов и изопрена от 3 до 24 вес. %, считая на исходный изопентан. Дальнейшее повышение содержания Cr_2O_3 за счет увеличения адсорбции CrO_2Cl_2 до одного монослоя почти не влияло на состав и выход этих продуктов: при заполнении 0,99 монослоя по CrO_2Cl_2 выход непре-

ных углеводородов составлял 26 вес.%. Попытки увеличить выходы продуктов дегидрирования путем повышения содержания Cr_2O_3 в катализаторе в результате двух- и трехкратной адсорбции CrO_2Cl_2 с последующим его разложением оказались мало эффективными. Так, при увеличении количества адсорбированного CrO_2Cl_2 до 2–2,5 монослоя (15–19 вес.% Cr_2O_3) выход изопентенов и изопрена достигал всего 26–28 вес.%. Сопоставление каталитических свойств образцов обеих серий показало их сходство.

Таблица 1

Удельные поверхности алюмохромовых катализаторов

Доля монослоя CrO_2Cl_2	Cr_2O_3 , вес. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Cr_2O_3 , вес. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Газоадсорбционные катализаторы			Катализаторы, полученные пропиткой	
0 (исходная Al_2O_3)	0	190	0 (исходная Al_2O_3)	190
0,11	0,9	160	1,0	170
0,53	4,1	160	4,2	160
0,99	7,5	170	7,7	170

По-видимому, формирование активной каталитической поверхности образцов, несмотря на различия в способах приготовления, в указанных пределах изменения концентраций Cr_2O_3 происходило однотипно.

Эти данные показывают, что различные участки поверхности носителя — окиси алюминия — неравноценны с точки зрения их пригодности для образования активных центров алюмохромового катализатора: участки, обладающие наибольшей адсорбционной способностью и, следовательно, фиксирующие первые порции паров CrO_2Cl_2 (до ~0,5 монослоя), определяют в основном общую активность катализатора, тогда как дальнейшая адсорбция хлористого хрома почти не оказывает влияние на выходы непредельных углеводородов. Аналогичные данные о проявлении неоднородности поверхности Al_2O_3 при адсорбции других активных компонентов в процессе приготовления различных газоадсорбционных катализаторов описаны в (1–3).

Ход кривой (рис. 1) можно предположительно объяснить наличием двух форм адсорбции хлористого хрома на Al_2O_3 : хемосорбции, практически завершающейся при заполнении около 0,5 монослоя, и физической адсорбции, продолжающейся при больших заполнениях. Для проверки этого предположения, после предварительной адсорбции CrO_2Cl_2 в количестве 0,8–0,95 от монослоя, откачали хлористый хром для удаления физически адсорбированных молекул. После откачки при температуре адсорбции (20°) на поверхности оставалось 0,4–0,5 монослоя CrO_2Cl_2 , а при температуре откачки 400° — около 0,2–0,3 монослоя (рис. 2), причем выходы изопентенов и изопрена для таких образцов хорошо укладываются на кривую (рис. 1).

Таким образом, можно считать, что каталитическая активность газоадсорбционных образцов в исследованной реакции определяется, по-видимому, количеством хемосорбированных, а не физически адсорбированных молекул хлористого хрома. Так как экспериментальные точки для образцов серий I и II (рис. 1) практически укладывались на одну кривую, то такая особая роль хемосорбированных молекул CrO_3 , вероятно, сохраняется также и в случае катализаторов, приготовленных пропиткой. Полученные результаты находятся в соответствии с фактами энергетической неоднородности активной поверхности алюмохромовых катализаторов, обнаруженной в (6).

Приведенные результаты показывают, что газоадсорбционный метод позволяет получать образцы с содержанием 1–8 вес. % Cr_2O_3 , не уступающие по активности катализаторам, приготовленным способом пропитки. Следует, однако, отметить, что катализаторы обеих серий не являются полностью тождественными по свойствам. Для образцов серии II, окисленных при 550° воздухом, по мере увеличения содержания в них Cr_2O_3 от 1 до 8 вес. % растет и содержание CrO_3 от 0,5 до 4,1 вес. %. Для образцов серии I эта закономерность отсутствует — содержание CrO_3 в окисленных образцах во всех случаях не превышало 0,4 вес. %. Этот факт, помимо выявления различия между этими способами приготовления, имеет самостоятельное значение, так как показывает, что образцы обеих серий при близкой каталитической активности могут сильно различаться по степени окисляемости во время регенерации в воздухе. Таким образом, существование прямой связи между каталитическими свойствами алюмохромовых катализаторов и содержанием Cr^{6+} в окисленном состоянии, неоднократно отмечавшееся в литературе (⁷, ⁸), является недостаточно обоснованным.

Различие в свойствах катализаторов обеих серий проявляется также и при сравнении выходов изопентенов и изопрена. Оказалось, что при одинаковой суммарной избирательности по этим продуктам ($\sim 40\%$) среднее отношение $\text{изо-C}_5\text{H}_8/\text{изо-C}_5\text{H}_{10}$ для серии II составляло 0,07, а для серии I — 0,05, т. е. образование изопрена на последних образцах протекало в меньшей степени. Выходы продуктов скелетной изомеризации и изопентенов с ростом содержания Cr_2O_3 изменяются симбатно для обеих серий. Сопоставление выходов нормальных C_5 углеводородов для обеих серий показывает их близость, но у образцов серии I изомеризирующая способность несколько выше (рис. 1). Подобие кривых изменения выходов продуктов скелетной изомеризации и дегидрирования для катализаторов обеих серий позволяет, в соответствии с выводами работы (⁹), также предположить генетическую связь между этими реакциями.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Э. Энглина, В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. химия, 1967, 1036. ² Ф. Э. Энглина, В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1714. ³ А. А. Дергачев, А. А. Силакова, В. Э. Вассерберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 755. ⁴ О. Д. Стерлигов, Н. А. Елисеев, Нефтехимия, 4, 391 (1964). ⁵ А. П. Дзисяк, В. П. Костюков, Зав. лаб., 6, 702 (1971). ⁶ В. Н. Медведев, О. Д. Стерлигов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 378. ⁷ И. Л. Фридштейн, Н. А. Зимина, Кинетика и катализ, 4, 286 (1963). ⁸ И. Я. Тюреев, Л. А. Гусакова, Кинетика и катализ, 4, 601 (1963). ⁹ О. Д. Стерлигов, В. Н. Медведев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1988.