

УДК 544.473-039.61

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-БУТЕНОВ

© 2011 г. **А.А. Ламберов**¹,
Е.Ю. Ситникова¹,
И.Н. Мухамбетов¹,
Р.Ф. Залялиев¹,
Р.Р. Гильмуллин²,
Х.Х. Гильманов²

¹ Казанский государственный университет, Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Один из эффективных катализаторов скелетной изомеризации *n*-бутенов — активный оксид алюминия. На ОАО «Нижнекамскнефтехим» в настоящее время процесс скелетной изомеризации *n*-бутенов осуществляется на алюмооксидном катализаторе марки Al-3945E фирмы «BASF» при следующих условиях: температура 520—560 °С, мольное отношение сырье : пар = 1:(4÷8), объемная скорость подачи сырья 200 ч⁻¹, температура для регенерации водяным паром с последующим окислительным выжигом — 450—560 °С. После двух лет эксплуатации катализатор выгружается из-за снижения активности от 32 до 26 % и в 2 раза — механической прочности.

Исследование структуры свежего и отработанного образцов промышленного алюмооксидного

катализатора показало, что при эксплуатации в гидротермальных условиях происходит его рекристаллизация. Это вызывает увеличение размеров микрокристаллитов; одновременно уменьшаются величины удельной поверхности $S_{уд}$. Совокупность увеличения размеров первичных частиц (микрокристаллитов) и плотности их упаковки изменяет количество кислотно-основных центров на поверхности и, как следствие, каталитическую активность [1].

На основании полученных результатов сформулированы основные требования к фазовому составу и пористой структуре алюмооксидного катализатора для обеспечения его эффективности при скелетной изомеризации *n*-бутенов [1]. Одним из действенных способов регулирования фазового состава и пористой структуры оксида алюминия является гидротермальная обработка (ГТО) исходного гидроксида (ГОА) или оксида алюминия (ОА) [2].

Цель настоящей работы — получение образцов γ -Al₂O₃ путем гидротермальной обработки (ГТО) и последующего прокаливания ГОА и систем ГОА-ОА, получаемых в результате неполного превращения ГОА в оксид при прокаливании; исследование влияния условий ГТО на характеристики кристаллической, пористой структуры, кислотно-основные свойства и на активность в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов.

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. отдела физической химии химического института им. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: lamberov@list.ru

Ситникова Е.Ю. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же отдела. Тел.: (843) 233-75-37. E-mail: esitniko@rambler.ru

Мухамбетов И.Н. — аспирант того же отдела. Тел.: (843) 233-75-37. E-mail: hello_@bk.ru

Залялиев Р.Ф. — аспирант того же отдела. Тел.: (843) 233-75-37. E-mail: zalyaliev.r@gmail.com

Гильмуллин Р.Р. — зав. лабораторией ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-51-76. E-mail: rgilmullin@mail.ru

Гильманов Х.Х. — гл. инженер того же предприятия. Тел.: (8555) 37-53-47. E-mail: ShakirovaMS@nknh.ru

Экспериментальная часть

Объектами исследования стали образцы оксида алюминия, полученные согласно следующей схеме получения образцов № 1–5:

Фазовооднородные системы:

Исходный ГОА $\xrightarrow{550\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ образец № 1

Исходный ГОА $\xrightarrow[150\text{ }^{\circ}\text{C}, 6\text{ ч}]{\text{ГТО } 550\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ продукт 1 $\longrightarrow$ образец № 2

Исходный ГОА $\xrightarrow[200\text{ }^{\circ}\text{C}, 6\text{ ч}]{\text{ГТО } 550\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ продукт 2 $\longrightarrow$ образец № 3

Фазово неоднородные системы:

Исходный ГОА $\xrightarrow{400\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ ОА-ГОА $\xrightarrow[150\text{ }^{\circ}\text{C}, 6\text{ ч}]{\text{ГТО } 550\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ продукт 3 $\longrightarrow$ образец № 4

Исходный ГОА $\xrightarrow{400\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ ОА-ГОА $\xrightarrow[200\text{ }^{\circ}\text{C}, 6\text{ ч}]{\text{ГТО } 550\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{ ч}}$ продукт 4 $\longrightarrow$ образец № 5

ГТО гидроксида и оксида алюминия проходила в автоклаве при следующих условиях: соотношение масса образца : объем воды = 1 : 10, температура — 150 и 200 °С, продолжительность — 6 ч. После ГТО и охлаждения до комнатной температуры образец выгружали, сушили 2 ч при температуре 120 °С и затем прокаливали 4 ч при температуре 550 °С.

Испытания каталитической активности образцов в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов проводились в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме. Температура — 540 °С, объемная скорость подачи сырья — 200 ч⁻¹, соотношение сырье: пар = 1 : 4, объем загруженного катализатора — 30 см³.

Каталитическая активность оценивалась величиной выхода изобутена на пропущенные *n*-бутены (ВП, мас.%), рассчитанного как отношение количества изобутилена, образовавшегося за один проход исходных *n*-бутенов через реактор, к количеству *n*-бутенов в сырье по формуле:

$$\text{ВП} = \frac{(i - \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{к/газ}} - (i - \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{сырье}}}{\sum (i - \text{C}_4\text{H}_8)_{\text{сырье}}} \cdot 100.$$

Фазовый состав исследованных образцов и параметры кристаллической структуры определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Обработывали дифрактограммы с помощью пакета программ MAUD. Качественный фазовый состав определяли методом сравнения с эталонными дифрактограммами индивидуальных фаз оксидов алюминия, структуры которых представлены в ICSD [3]. Величину областей когерентного рассеяния (ОКР), косвенно характеризующую размер первичных микрорекристаллитов, оценивали по формуле Шеррера—Селякова с использованием полученных данных согласно методике, описанной в работе [4].

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, используя установку ASAP-2400 фирмы «Micromeritics». Изотермы адсорбции азота получали при температуре –196 °С. Дегазацию осуществляли при 500 °С до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводили на дериватографе Q-1500 D системы Паулик—Паулик—Эрдей в диапазоне температур 24—1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере воздуха. Масса образца составляла 0,2 г, точность определения потерь веса $\pm 0,5\%$.

Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, исходным сырьем для получения оксида алюминия служил промышленный гидроксид алюминия псевдобемитной структуры нитратного переосаждения. Исследование структуры исходного гидроксида алюминия методом рентгенофазового анализа (РФА) показало, что он представляет собой псевдобемит, размеры микрорекристаллитов которого оцениваются размерами области когерентного рассеяния (ОКР), 70 и 65 Å по соответствующим граням [020] и [021] (табл. 1).

Из данных дериватографического анализа следует, что при нагреве исходного гидроксида алюминия в интервале температур 30—1000 °С на дифференциальной кривой появляются два четких эндотермических эффекта (см. рис. 1). Первый — в области температур 30—160 °С — обусловлен удалением физически связанной влаги, второй — в интервале температур 300—550 °С — связан с фазовым переходом гидроксида в оксид алюминия, что подтверждается результатами РФА (см. рис. 2; табл. 1). Потеря массы

Таблица 1

Данные рентгенофазового и дифференциально-термического анализа образцов № 1–5 и промежуточных продуктов

Образец	Характеристики ГОА					Характеристики ОА		
	Фаза	n^*	Содержание, мас. %	Размер ОКР		Содержание, мас. %	Размер ОКР	
				[020]	[021]		[400]	[440]
Исходный ГОА	Псевдобемит	1,42	100	71	65	–	–	–
Фазовооднородные промежуточные продукты								
Образец № 1	–	–	–	–	–	100	55	63
Продукт 1	Псевдобемит	1,32	100	87	99	–	–	–
Образец № 2	Псевдобемит	–	–	–	–	100	60	75
Продукт 2	Бемит	1,19	100	150	185	–	–	–
Образец № 3	Бемит	–	–	–	–	100	64	82
Фазовонеоднородные промежуточные продукты								
Двухфазный продукт ОА-ГОА	Псевдобемит	–	19	94	83	81	39	54
Продукт 3	Псевдобемит	–	73	110	49	27	36	42
Образец № 4	Псевдобемит	–	–	–	–	100	55	57
Продукт 4	Бемит	–	91	85	70	9	87	48
Образец № 5	Бемит	–	–	–	–	100	57	68

* $n = \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, моль/моль.

образца в интервале температур 30–1000 °С составила 18,85 мас. % или 1,42 моль воды на 1 моль оксида алюминия (табл. 1), что характерно также для псевдобемита. Основываясь на результатах дериватогра-

фического анализа, для получения фазовооднородных алюмооксидных систем выбрали температуру прокаливания ГОА 550 °С; при ней его переход в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически полностью завершается. Фазовонеоднородные оксидно-гидроксидные системы получали при 400 °С (рис. 1).

Характеристики пористой структуры образца № 1 представлены в табл. 4. На кривой распределения объемов пор по диаметрам (см. рис. 3) — выраженный максимум в области пор диаметром около 75 Å. Несколько менее выражен он в области пор диаметром 160 Å.

По данным РФА и ДТА, после прокаливания исходного ГОА при температуре 400 °С получается ОА-ГОА, на 80 % состоящий из оксида алюминия γ -модификации, имеющего размеры кристаллитов по граням [400] и [440] 39 и

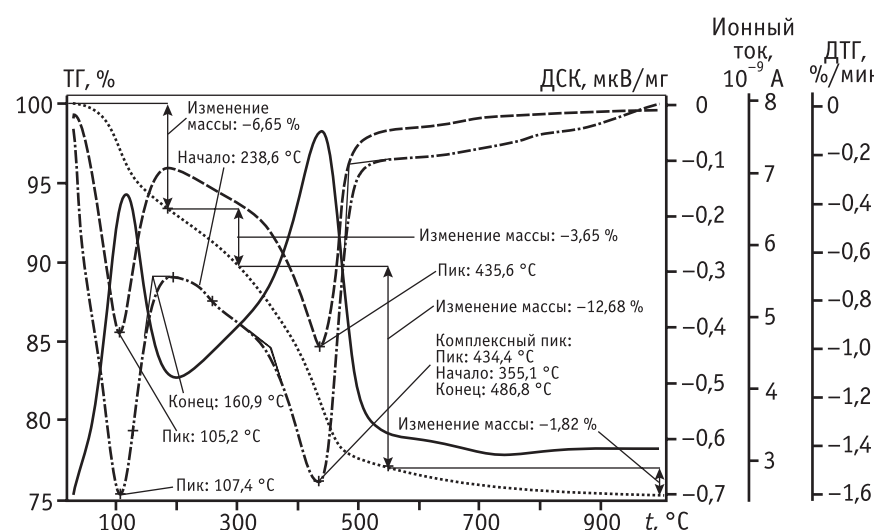


Рис. 1. Результаты дифференциально-термического анализа исходного гидроксида алюминия

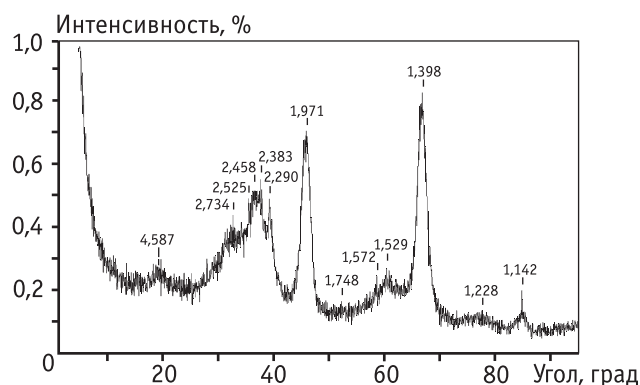


Рис. 2. Дифрактограмма образца № 1

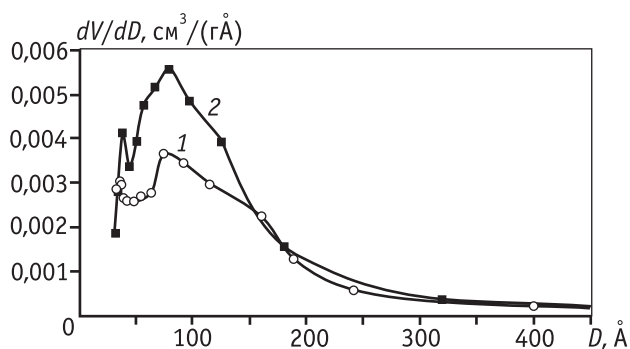


Рис. 3. Кривые распределения объемов пор по диаметрам для образца № 1 (1) и для двухфазного продукта ОА-ГОА (2)

54 Å соответственно, и псевдобемита с размерами кристаллитов по грани [020] и [021] 94 и 83 Å соответственно (рис. 4, 5; см. табл. 1).

Необходимо отметить, что прокаливание при 400 °С вызывает пропорциональный рост ОКР псевдобемита по грани [021], а у образующегося $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размеры микрокристаллитов несколько меньше.

Наличие псевдобемита узнается по отмеченным на дифрактограмме максимуму в области углов $2\theta = 14^\circ$ (рис. 4), а также эндотермическому эффекту на кривой, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), и пику на ТГ-кривой в диапазоне температур 350—550 °С (рис. 5).

Исследование пористой структуры данной смеси методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что двухфазный про-

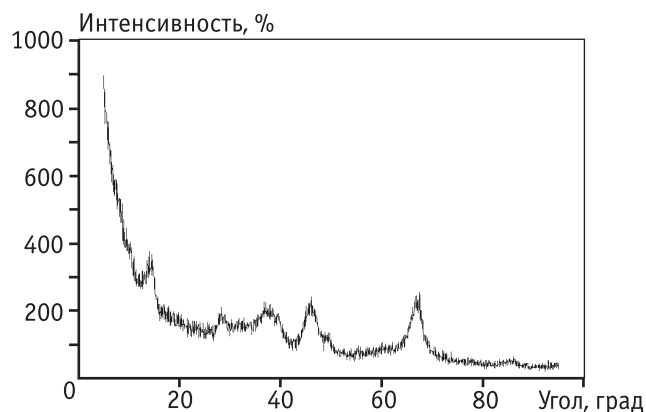


Рис. 4. Дифрактограмма для двухфазного продукта ОА-ГОА

дукт ОА-ГОА имеет большее значение удельной поверхности и объема пор, чем образец № 1, за счет мезопор в области диаметров 30—150 Å (рис. 3).

Как отмечено ранее, одним из эффективных способов регулирования фазового состава, параметров кристаллической и пористой структуры оксида алюминия является гидротермальная обработка гидроксида или оксида алюминия. Поэтому на следующем этапе данной работы методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа была исследована структура образцов № 2—5, полученных гидротермальной обработкой гидроксида (образцы № 2 и 3) и двухфазного продукта ОА-ГОА (образцы № 4 и 5) при температурах 150 и 200 °С (см. схему получения образцов № 1—5).

После прокаливания при 550 °С все исследованные образцы (№ 1—5), по данным рентгенофазового анализа, представляют собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2; см.

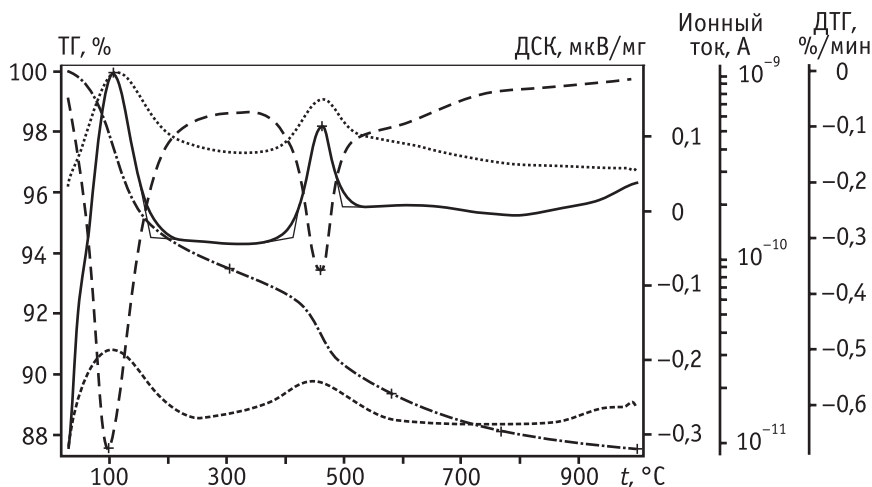


Рис. 5. Результаты дифференциально-термического анализа двухфазного продукта ОА-ГОА

табл. 1, 4). У образцов № 2 и 3, полученных из монофазного продукта, большие по сравнению с образцом № 1 размеры кристаллитов. Наиболее значительно увеличиваются размеры ОКР при гидротермальной обработке, с 63 до 75 Å (образец № 2). 82 Å (образец № 3) наблюдается по грани [440] (см. табл. 4).

Причиной увеличения размеров ОКР в образце № 2 является упорядочение структуры исходного псевдобемита (после гидротермальной обработки псевдобемита при температуре 150 °С количество структурной воды в нем уменьшается с 1,42 до 1,32 моль на 1 моль Al_2O_3). Размер ОКР увеличивается с 70 до 87 Å по грани [020] и с 65 до 99 Å по грани [021] (см. табл. 1, продукт 1).

ГТО в более жестких условиях (200 °С) трансформирует псевдобемитную структуру в бемитную (количество структурной воды в гидроксиде алюминия снижается с 1,42 до 1,19 моль на 1 моль Al_2O_3) с размерами кристаллитов около 150 и 185 Å по соответствующим граням [020] и [021] (см. табл. 1, продукт 2).

Величина удельной поверхности для образцов № 2 и 3 уменьшается из-за смещения максимума на кривой распределения объемов пор по диаметрам в область больших значений от 160 до 250 и 287 Å соответственно, причем для образца № 3 — в большей степени (рис. 6). Сопоставляя полученные результаты с данными РФА (см. табл. 4), отмечаем тенденцию наибольшего смещения для второго максимума распределения с увеличением размеров ОКР по грани [440]. Так, в образцах № 2 и 3 по сравнению с образцом № 1 ОКР значительно увеличена по указанной грани с 63 до 75 и 83 Å.

При ГТО двухфазного продукта ОА-ГОА при температуре 150 °С происходит частичный переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в псевдобемит, о чем свидетельствует снижение содержания ОА с 81 до 27 % и уменьшение ОКР с 54 до 42 Å по грани [440]. Содержание псевдобемита возрастает от 19 до 73 % при уменьшении размера микрокристаллита по грани [021] с 83 до 49 Å (см. табл. 1, продукт 3). Последующее прокаливание этих продуктов при 550 °С вызывает образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1; 4).

Увеличение температуры ГТО до 200 °С приводит к практически полному растворению $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Формируется бемит с размерами кристаллитов по граням [020] и [021] 85 и 70 Å соответственно (см. табл. 1, продукт 4), который при прокаливании (температура 550 °С) также трансформируется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование пористой структуры образцов № 4 и 5, полученных из двухфазного продукта методом

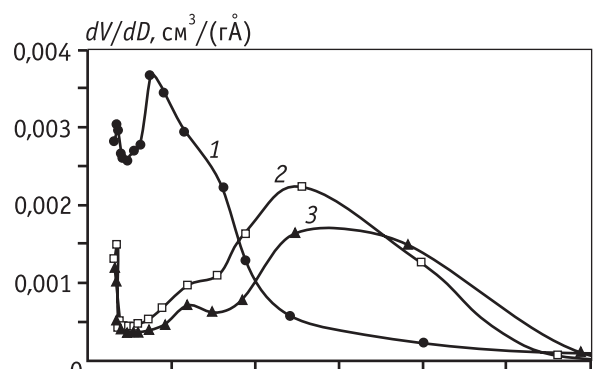


Рис. 6. Кривые распределения объемов пор по диаметрам для образцов № 1 (1), № 2 (2) и № 3 (3)

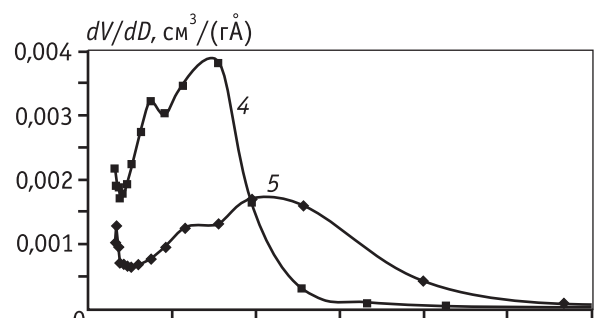


Рис. 7. Кривые распределения объемов пор по диаметрам для образцов № 4 (4) и № 5 (5)

Таблица 2

Каталитическая активность образцов № 1–5 в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов

Образец	Активность, мас. %	Конверсия, мас. %
№ 1	14	16
№ 2	13	14
№ 3	11	12
ОА-ГОА	14	16
№ 4	22	26
№ 5	17	20

низкотемпературной адсорбции азота, показало (рис. 7), что в них, аналогично образцам № 2 и 3, появляются более крупные поры (см. табл. 4; рис. 7).

Изменение структуры исследованных образцов приведет к изменению числа кислотно-основных центров на их поверхности. В табл. 3 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств образцов № 1–5.

Во всех образцах имеются бренстедовские кислотные центры (БКЦ) с $\nu_{\text{CO}} = 2156 \text{ см}^{-1}$ ($PA = 1280 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), льюисовские кислотные цен-

Таблица 3

Кисотно-основные характеристики образцов № 1–5

Образец	БКЦ		ЛКЦ			ОЦ		
	ν_{CO} см ⁻¹	N , мкмоль/г	ν_{CO} см ⁻¹	Q_{CO} кДж/моль	N , мкмоль/г	ν_{CdCl_2} см ⁻¹	PA , кДж/моль	N , мкмоль/г
№ 1	2156	134	2218–2204	48,0–41,0	37	2251	850	131
			2185–2178	31,5–28,0	715	2236	880	352
						2204	930	79
№ 2	2156	96	2218–2203	48,0–40,5	38	2251	850	91
			2189–2177	33,5–27,5	378	2234	880	232
						2201	940	38
№ 3	2156	80	2222–2205	50,0–41,5	30	2250	850	55
			2190–2178	34,0–28,0	246	2231	890	220
						2207	935	30
№ 4	2157	187	2216–2203	47,0–40,5	85	2251	850	172
			2187–2176	32,5–27,0	762	2236	880	435
						2204	930	87
№ 5	2156	76	2220–2202	49,0–40,0	52	2250	850	75
			2189–2177	33,5–27,5	315	2233	885	223
						2202	935	48

Таблица 4

Характеристики текстур и кристаллической структуры образцов № 1–5

Образец	Размер ОКР γ-Al ₂ O ₃		S _{БЭТ} м ² /г	V _{пор} см ³ /г	Объем пор с диаметром, Е						Удельная поверхность с порами диаметром, Е							
	[400]	[440]			30–100		100–200		>200		30–40		40–100		100–200		>200	
					см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%	м ² /г	%	м ² /г	%	м ² /г	%	м ² /г	%
№ 1	55	63	196	0,61	0,21	35	0,24	40	0,16	25	24	10	99	43	82	36	26	11
№ 2	60	75	114	0,67	0,04	6	0,15	22	0,48	72	7	6	17	13	28	21	78	60
№ 3	64	82	101	0,63	0,03	5	0,08	12	0,52	78	7	6	13	13	17	16	69	65
ОА-ГОА	39	54	268	0,74	0,37	50	0,26	35	0,11	15	33	13	160	60	69	27	–	–
№ 4	55	57	178	0,59	0,18	30	0,36	62	0,05	8	17	8	85	38	98	44	23	10
№ 5	57	68	114	0,54	0,06	11	0,17	31	0,31	57	9	7	24	19	37	30	56	44

тры (ЛКЦ) двух типов: средние — с $\nu_{\text{CO}} = 2216 \div 2204$ см⁻¹ ($Q_{\text{CO}} = 48 \div 41$ кДж·моль⁻¹) и слабые — с $\nu_{\text{CO}} = 2185 \div 2178$ см⁻¹ ($Q_{\text{CO}} = 31,5 \div 28,0$ кДж·моль⁻¹), а также слабые ($PA = 850$ кДж·моль⁻¹) и сильные ($PA = 880 \div 935$ кДж·моль⁻¹) основные центры (ОЦ).

Каталитическая активность оксида алюминия при скелетной изомеризации *n*-бутенов значительно зависит от кислотно-основных характеристик его поверхности. Известны предположения об определяющей роли как бренstedовских кислотных

центров [5], так и кислотных центров Льюиса [6–8], а также о возможности протекания реакции на кислотно-основных центрах оксида алюминия [9].

Как видно из табл. 3, наибольшая бренstedовская кислотность у образца № 4, и далее она убывает в ряду:

$$\text{№ 4} > \text{№ 1} > \text{№ 2} > \text{№ 3} > \text{№ 5}.$$

У всех образцов наблюдаются ЛКЦ двух типов: с $Q_{\text{CO}} = 33,5 \div 27,0$ (слабые) и $Q_{\text{CO}} = 50 \div 40$ (сильные).

Число слабых ЛКЦ убывает в ряду:

$$\text{№ 4} > \text{№ 1} > \text{№ 2} > \text{№ 5} > \text{№ 3},$$

а число сильных — в ряду:

$$\text{№ 4} > \text{№ 5} > \text{№ 1} \approx \text{№ 2} > \text{№ 3}.$$

По числу основных центров всех типов (по силе) образцы располагаются в ряду:

$$\text{№ 4} > \text{№ 1} > \text{№ 2} \approx \text{№ 3} > \text{№ 5}.$$

В образцах № 2 и 3 при совершенствовании структуры исходного ГОА увеличиваются размеры ОКР $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это сопровождается уменьшением координационной ненасыщенности атомов Al и, как следствие, приводит к снижению бренстедовских и льюисовских кислотных, а также основных центров. Минимальная кислотность наблюдается у образца № 3, полученного из бемита.

У образцов № 4 и 5, полученных из двухфазного продукта, число сильных льюисовских кислотных центров увеличивается. У образца № 4 концентрация кислотных центров всех типов максимальна. Это, вероятно, обусловлено значительным содержанием мелких кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 1, смесь 2 и 3), для которых характерна координационная ненасыщенность атомов Al, находящихся на ребрах и вершинах микрокристаллитов. Таким образом, появление, в результате процессов растворения, микрокристаллитов с меньшим размером ОКР будет способствовать увеличению числа именно сильных ЛКЦ, что наблюдается в данном случае для образцов № 4 и 5.

Определение каталитической активности исследованных образцов (см. табл. 2) показало, что образец оксида алюминия, полученный термообработкой исходного ГОА при температуре 550 °С (образец № 1), проявляет незначительную активность при скелет-

ной изомеризации *n*-бутенов. Предварительная гидротермальная обработка исходного псевдобемита при температурах 150 и 200 °С и последующее его прокаливание при 550 °С уменьшает активность соответствующих образцов № 2 и 3. В то же время для образцов № 4 и 5, полученных гидротермальной обработкой оксида алюминия, полученного прокаливанием исходного гидроксида алюминия при температуре 400 °С, при температурах 150 и 200 °С соответственно, каталитическая активность увеличивается, при этом для образца № 4 — более значительно.

Таким образом, активность образцов № 2—5 в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов измеряется согласно ряду:

$$\text{№ 3} < \text{№ 2} < \text{№ 5} < \text{№ 4}.$$

При сопоставлении кислотно-основных свойств образцов с данными их каталитической активности при скелетной изомеризации *n*-бутенов (см. табл. 2) заметно повышение каталитической активности данных образцов с увеличением ЛКЦ ($Q_{\text{CO}} = 40 \div 50$ кДж/моль) (рис. 8).

Так, образец № 4, содержащий максимальное число сильных ЛКЦ с $Q_{\text{CO}} = 40 \div 50$ кДж/моль, проявляет наибольшую каталитическую активность в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов (см. табл. 2), в то время как образец № 3 (с наименьшим содержанием указанных активных центров) обладает, соответственно, минимальной каталитической активностью.

Выводы

1. При гидротермальной обработке (ГТО) гидроксида алюминия размеры его первичных частиц увеличиваются. Это приводит к увеличению размеров первичных частиц образующегося после прокаливания при 550 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, появлению более крупных пор, уменьшению удельной поверхности и общего числа кислотных и основных центров и, как следствие, к снижению активности в реакции скелетной изомеризации *n*-бутенов от 14 до 11—13 %.

2. ГТО двухфазной системы ОА-ГОА уменьшает размер микрокристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате сильных ЛКЦ становится больше и каталитическая активность увеличивается от 14 до 22 %.

3. Выявлена корреляция между конверсией *n*-бутенов в процессе их скелетной изомеризации и числом сильных ЛКЦ ($Q = 40 \div 50$ кДж/моль) в образцах.

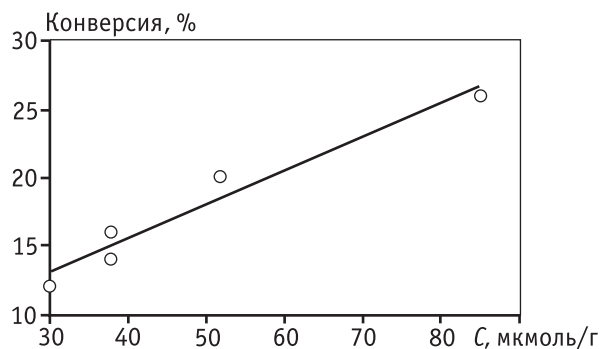


Рис. 8. Зависимость конверсии *n*-бутенов в процессе скелетной изомеризации от содержания сильных ЛКЦ ($Q_{\text{CO}} = 40 \div 50$ кДж/моль) в образцах № 1–5

Полученные результаты можно использовать при разработке высокоактивного отечественного катализатора процесса скелетной изомеризации *n*-бутенов, применение которого повысит эффективность производства изобутена.

Литература

1. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 18.
2. Чертов В.М., Зеленцов В.И. // Коллоидный журнал. 1973. № 4. С. 805.
3. Цыбуля С.В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов, развитие методов и структуры метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: Дис. докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005.
4. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов: Уч. пособие. Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г.К. Берескова СО РАН, 2001.
5. Ferreira M.L., Rueda E.H. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002. Vol. 178. P.147.
6. Perot G., Guisnet M., Maurel R. // Ibid. 1976. Vol. 41. P. 14.
7. Guisnet M., Lemberton J., Maurel R., Perot G. // Ibid. 1977. Vol. 48. P. 166.
8. Dent A.L., Kokes R.J. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 487.
9. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.

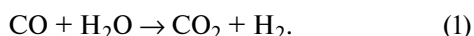
УДК 66.097.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НИТРАТА И ФОРМИАТА ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА Cu–Zn–Al-КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ СО

© 2011 г. О.Л. Овсиенко

Технологический институт Восточно-Украинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

Катализатор конверсии оксида углерода применяется в ряде химических производств: аммиака, водорода, защитных газовых сред. В присутствии катализатора идет реакция:



Помимо основной (1), идут побочные реакции образования метанола:



Присутствие в конвертированном газе метанола нежелательно: во-первых, на его образование рас-

ходуется водород; во-вторых, присутствие метанола ухудшает качество технологического конденсата, используемого в производственном цикле; в-третьих, содержание метанола в технологическом газе увеличивает степень экологической опасности производства. Поэтому актуальна разработка катализатора низкотемпературной конверсии СО, обеспечивающего минимальную концентрацию метанола как побочного продукта реакции.

Известно, что катализаторные компании, такие, как «Haldor Topsoe», «Süd-Chemie», активно работают над созданием низкометанольных катализаторов конверсии СО, но публикаций, касающихся способов и механизмов ингибирования образования CH_3OH , практически нет. Анализ опубликованных результатов исследований показывает, что в качестве добавок, снижающих выход метанола в реакции

Овсиенко О.Л. – канд. хим. наук, зам. директора по научной и воспитательной работе. Тел.: +38(064) 522-78-02. E-mail: ovsienko@sti.lg.ua