

2. Меннон П.Г., Цвинкельс М.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 670.
3. Twigg M.V., Richardson J.T. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46. № 12. P. 4166.
4. Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chemical Engineering Journal. 2005. Vol. 109. № 1-3. P. 11.
5. Ismagilov Z.R., Pushkarev V.V. et al. // Chemical Engineering Journal. 2001, Vol. 82. № 2. P.335.
6. Giani L., Groppi G., Tronconi E. // Industrial Engineering and Chemical Researches. 2005. Vol. 44. № 4. P. 4993.
7. Richardson J.T., Remue D., Hung J.-K. // Applied Catalysis: A-General. 2003. Vol. 250. № 2. P. 319.
8. Leonov A.N., Smorygo O.L., Sheleg V.K. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1997. Vol. 60. № 2. P. 259.
9. Leonov A., Romasko A. Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications. Berlin: MIT Publ. Verlag, 2003.
10. Smorygo O., Leonov A. et al. Proceedings of EuroPM-2001 Congress and Exhibition. Nice: France, 2001.
11. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
12. Смoryго О.Л., Ромашко А.Н. и др. // Стекло и керамика. 2000. № 4. С. 23.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Изд. 2-е. Л.: Химия, 1978.
14. Леонов А.Н., Смoryго О.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5 С. 691.
15. Данилова М.М., Сабирова З.А. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 123.
16. Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. et al. // Catal. Today. 1999. P. 411.
17. Maione A., Ruiz P. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2006. Vol. 162. P. 681.
18. Поповский В.В., Сазонов В.А. и др. // Каталитическая очистка газов. Т. 1. Новосибирск: Институт катализа СО АН, 1981.
19. Twigg M.V., Richardson J.T. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2006. Vol. 162. P. 135.

УДК 547.313 + 661.7 :
: 678.6 + 66.094.18

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

(3) Влияние фазового состава на термическую стабильность микросферических носителей

© 2010 г. С.Р. Егорова¹,
Г.Э. Бекмухамедов¹,
А.А. Ламберов¹,
Р.Р. Гильмуллин²,
Х.Х. Гильманов²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Введение

Термическая стабильность — одна из важнейших эксплуатационных характеристик микросферических носителей катализаторов кипящего слоя. Разрабатываемые носители и катализаторы на их основе должны

иметь устойчивые кристаллическую структуру и параметры пористой системы, неизменный гранулометрический состав и высокую стойкость к истиранию в условиях не только реакции (при 550—580 °С), но и

окислительной регенерации (при 650 °С с многократными локальными перегревами до ≥ 900 °С).

В условиях кипящего слоя и высоких температур механическая и структурная стойкости таких катализаторов обусловлены, главным образом, свойствами применяемых алюмооксидных носителей, представляющих в зависимости от природы предшественников преимущественно η -, γ - или γ - Al_2O_3 [1, 2]. В первом случае предшественниками чаще всего выступают широко известные продукты термохимической активации гиббсита в исходной [3] или гидратированной [4] формах, в состав которых помимо рентгеноаморфного оксида алюминия входят примеси кристаллических фаз гиббсита и бемита. Во втором — предшественником может являться разработанный нами ранее [5] микросферический бемитный носитель, получаемый по технологии последовательных термической и гидротермальной обработок гиббсита, который в зависимости от условий синтеза может представлять бемит либо монофазный, либо содержащий до 30 мас.% χ - Al_2O_3 . Последний практически не влияет на прочностные характеристики исходного или оксидных форм носителей, а также алюмохромовых катализаторов на их основе, полученных прокаливанием при 700—750 °С. При этом χ - Al_2O_3 способствует формированию систем с более высокими удельной поверхностью и объемом пор, увеличению концентрации сильных кислотных центров, обуславливающих реакции крекинга углеводородов и зауглероживания катализатора в процессе дегидрирования изопарафинов.

Фазовые смеси γ - и χ - Al_2O_3 , отличающихся кристаллической структурой и температурами фазовых переходов, как правило, характеризуются более низкими физико-механическими свойствами сферических гранул [6]. Поэтому необходимо исследование влияния χ - Al_2O_3 на термическую устойчивость раз-

работанного микросферического бемитного носителя и катализаторов кипящего слоя на его основе.

Цель настоящей работы — изучение влияния фазового состава образцов разработанного микросферического бемитного носителя, полученных в промышленных условиях, на термическую устойчивость кристаллической и пористой структуры, физико-механических характеристик и гранулометрического состава при нагревании до 1100 °С, определение факторов, обуславливающих изменение свойств гранул при высокотемпературной обработке, сравнительный анализ образцов с носителями на основе продуктов термохимической активации гиббсита.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись микросферические алюмооксидные носители с размером гранул от 40 до 100 мкм. Образцы Б-серии получены по технологии последовательных термической и гидротермальной обработок тригидроксида алюминия. Б-1 синтезирован в промышленных условиях [5] в автоклаве за 3 ч при 195 °С. Его характеристики соответствуют требованиям ТУ 2173-075-00206457-2007. Б-2 получен в лабораторных условиях в малом автоклаве объемом 200 см³ при 200 °С за 1 ч [2]. Образцы Т-серии — продукты термохимической активации гиббсита. Т-1 — промышленный носитель, соответствующий требованиям ТУ 6-68-208-2004, Т-2 — гидратированный в лабораторных условиях образец Т-1 посредством 24-ч выдержки гранул в растворе хромовой кислоты (рН = 3) при 80 °С.

Термическую обработку проводили в муфельной печи, нагревая носители со скоростью 4 °С/мин на воздухе до 600—1100 °С, и затем выдерживая 1 ч при заданной температуре.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получены на модернизированном автоматическом рентгеновском дифрактометре на базе серийного ДРОН-2 с независимым вращением образца и счетчика с использованием длинноволнового излучения CuK_α с графитовым монохроматором. Диапазон углов 2θ — от 5 до 95 град. Режим записи дифрактограмм: 30 кВ, 15 мА. В качестве эталона для определения размеров кристаллитов использовали отожженную медную фольгу. Идентификацию проводили в соответствии с наличием в спектре дифракционных линий кристаллических фаз. Структурные данные взяты из базы ICSD: для бемита

Егорова С.Р. — канд. хим. наук, доцент Казанского (Приволжского) федерального университета (420111, Казань, ул. Кремлевская, 29). Тел./факс: (+7 843) 231-53-46. E-mail: Segorova@rambler.ru.

Бекмухамедов Г.Э. — аспирант того же университета. E-mail: Gijjaz413@rambler.ru.

Ламберов А.А. — докт. техн. наук, профессор того же университета. E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru.

Гильмуллин Р.Р. — канд. техн. наук, начальник лаборатории дегидрирования углеводородов научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (+7 8555) 37-51-76.

Гильманов Х.Х. — канд. техн. наук, первый зам. ген. директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (+7 8555) 37-58-77.

та № 200599 (пространственная группа $Cmcm$), для гиббсита № 6162 (пространственная группа $P2_1/n$), для γ - Al_2O_3 № 66559 (пространственная группа $Fd-3m$), для χ - Al_2O_3 № 13-373, δ - Al_2O_3 № 40200 (пространственная группа $P-4m2$), для θ - Al_2O_3 № 82504 (пространственная группа $C2/m$), для κ - Al_2O_3 № 84375 (пространственная группа $Pna2_1$), для α - Al_2O_3 № 73724 (пространственная группа $P-3c$). Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова—Шерера. Анализировали профили дифракционных линий (002) и (110) для гиббсита, (020) и (120) для бемита. Ошибка определения размера ОКР составляла ~10 %.

Для измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) по термодесорбции азота и объема пор (V_p) использовали универсальный анализатор ASAP 2400 фирмы «Micromeritics» (США). Рассчитывали $S_{уд}$, исходя из площади поверхности молекулы азота 0,162 нм², плотности азота в нормальном жидком состоянии — 0,808 г/см³. Точность измерения $S_{уд}$ составляет ± 3 %. Изотермы адсорбции получены при -196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па. Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета—Джойнера—Хайленда. Точность измерения составляла ± 13 %.

Прочность гранул определяли по массовой доле потерь при истирании катализатора в струе воздуха по методике ТУ 2173-75-00206457-20, основанной на разрушении частиц носителя в кипящем слое и измерении массы частиц целевой фракции (40—100 мкм) оставшейся после испытания. Для сравнительной оценки истираемости гранул разных носителей устанавливали жесткий режим при подаче воздуха 320 л/ч в течение 2 ч.

Термический анализ¹ (ТА) проводили на совмещенном ТГ-ДСК анализаторе «STA-449C Jupiter» (Германия, фирма «Netzsch») сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром «QMS 403 Aeolos» в интервале 30—1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в потоке аргона (75 мл/мин); масса образца 50 мг; точность определения потерь массы ± 1 %.

Распределение гранул по размерам определяли на сканирующем фотоседиментографе «САРА-

700» фирмы «Horiba» (Япония) с областью измерения размеров частиц от 0,5 до 500 мкм по методике ASTM B822-97 [7].

Истинную плотность носителей определяли пикнометрическим методом согласно ГОСТ 12801-98 [8]. Для улучшения смачиваемости поверхности использовали неионогенное ПАВ «ОП-10».

Обсуждение результатов

Фазовый состав, физико-механические и текстурные характеристики исходных носителей приведены в табл. 1. Образцы Б-1 и Б-2 представляют преимущественно крупнокристаллический бемит с размерами частиц 34—38 нм (в направлении оси [020]). Содержание χ - Al_2O_3 в первом случае не превышает 1 мас. %, во втором — достигает 28 мас. %, что и обуславливает его более высокие (~ в три раза) удельную поверхность и объем пор. Для обоих носителей показатели стойкости гранул к истиранию близки и составляют в выбранных условиях тестирования приблизительно 88 мас. %.

В отличие от рассмотренных носители на основе продукта термохимической активации гиббсита менее прочны. Стойкость гранул к истиранию образца Т-1, в состав которого по данным РФА и ТА входит до 63 мас. % фаз гиббсита и бемита, не превышает ~ 81 мас. %. Гидратация в растворе хромовой кислоты снижает прочность гранул до 77,5 мас. % (образец Т-2) вследствие разрушения кристаллических контактов между частицами и агрегатами, составляющими их каркас. Кристаллизация рентгено-аморфного оксида алюминия одновременно в гиббсит и бемит, доли которых возрастают в 1,2 и 2,0 раза соответственно, обуславливает увеличение в образце Т-2 удельной поверхности с 90 до 170 м²/г и общего объема пор с 0,08 до 0,14 см³/г в результате почти двукратного — с 0,07 до 0,11 см³/г повышения порометрического объема в области диаметров пор < 5 нм (см. табл. 1). Такие трансформации могут быть обусловлены образованием дополнительных малых частиц бемита из рентгеноаморфного оксида алюминия и дезагрегацией исходных, присутствующих в носителе Т-1, крупных частиц бемита, на что указывает значительное уменьшение (с 25 до 13 нм) их размеров после гидратации. Кроме того, при ДСК—ДТГ-анализе образца Т-2 в отличие от исходного Т-1, для которого эндотермический эффект терморазложения бемита отмечается лишь в диапазоне 435—580 °С с $t_{min} = 500$ °С, проявляется дополнительный

¹ Измерения выполнены А.В. Герасимовым в Федеральном центре коллективного пользования ФХИ Казанского государственного университета при поддержке Российского агентства по науке и инновациям.

Таблица 1

Свойства исходных носителей

Образец	Фазовый состав по данным				Размер частиц, нм		$S_{уд}$ м ² /г	$V_{п}$ см ³ /г	Распределение объема пор, см ³ /г, по их диаметрам			СТИ, мас.%
	РФА	ТА, мас.%			Бм (020)	Гб (002)			< 5	5–20 нм	> 20	
		Al(OH) ₃	AlO(OH)	Al ₂ O ₃								
Б-1	Бм	–	99,4	0,6	34	–	40	0,07	0,02	0,03	0,01	88,0
Б-2	Бм- χ -Al ₂ O ₃	–	75	25	38	–	131	0,21	0,12	0,09	0	88,3
Т-1	Гб-Бм-АФ	46	17	37	25	41	90	0,09	0,07	0,01	0,01	81,2
Т-2	Гб-Бм-АФ	54	35	11	13	46	170	0,15	0,11	0,04	0,01	77,5
Примечание. РФА – рентгенофазовый, ТА – термический анализы; Бм – бемит, Гб – гиббсит, АФ – рентгеноаморфный оксид алюминия, СТИ – стойкость гранул к истиранию.												

Примечание. РФА – рентгенофазовый, ТА – термический анализы; Бм – бемит, Гб – гиббсит, АФ – рентгеноаморфный оксид алюминия, СтИ – стойкость гранул к истиранию.

выраженный эндоэффект в диапазоне 356–473 °С с $t_{min} = 425$ °С, обусловленный дегидратацией в γ -Al₂O₃ частиц бемита меньших размеров. Как известно [9], температура этого эффекта чувствительна к размеру кристаллитов бемита.

Рентгенограммы полученных термической обработкой при 600–1100 °С микросферических носителей представлены на рис. 1. Процессы дегидратации гидроксидов и фазовые переходы оксидов алюминия, входящих в состав исходных образцов, согласуются с известными схемами последовательных стадий их термических превращений [10, 11]. Присутствующий в носителе Б-2 χ -Al₂O₃ не влияет существенно на кристаллизацию γ -Al₂O₃ из бемита, а также на формирование последующих высо-

котемпературных форм оксида алюминия. Оксид κ -Al₂O₃ образуется из χ -Al₂O₃ при 900 °С и сохраняется в образцах при более высоких температурах. В результате, прокаленные при 1100 °С носители Б-1 и Б-2 представляют многофазные системы θ -, α -Al₂O₃ и θ -, α -, κ -Al₂O₃ соответственно.

Входящие в состав носителей Т-серии рентгеноаморфный оксид алюминия и бемит в интервале 600–900 °С дают промежуточную форму низкотемпературного оксида алюминия η - (γ)-Al₂O₃, на что указывают рассчитанные значения параметра В [12] из отношения интенсивностей дифракционных линий (311) и (222) (рис. 1, в, г), позволяющего подразделять чистые формы оксидов γ -Al₂O₃ и η -Al₂O₃, которые изменяются с ростом температуры от 1,48

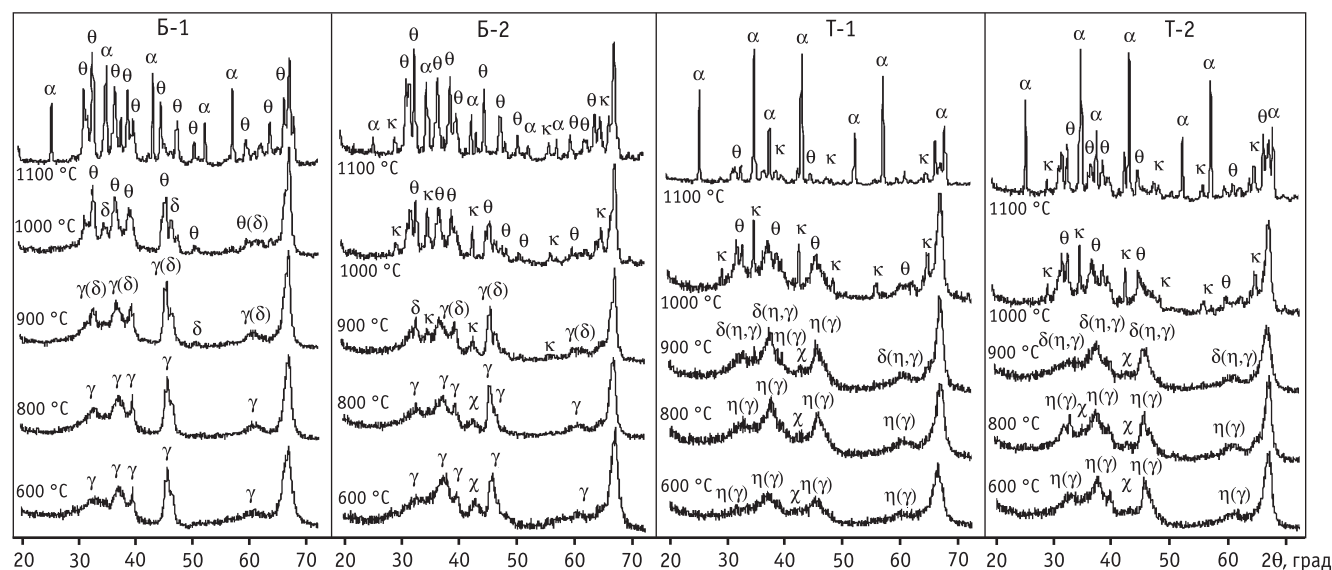


Рис. 1. Дифрактограммы носителей

до 1,82. Крупнокристаллический гиббсит с 42–46-нм частицами (в направлении оси [002]) в образцах Т-1 и Т-2, где его доля достигает 46 и 54 мас.% соответственно, является источником как бемита, так и χ - Al_2O_3 . Согласно расчетам, из условия терморазложения гиббсита в бемит и χ - Al_2O_3 в соотношении 1 : 1 [3] содержание последнего в прокаленных при 600 °С носителях Т-1 и Т-2 может достигать 14 и 23 мас.% соответственно. Кристаллизация κ - Al_2O_3 из χ - Al_2O_3 в носителях Т-серии более затруднительна, чем в предыдущем случае, и начинается только при 1000 °С, что возможно, если фаза χ - Al_2O_3 распределена в грануле между частицами в виде тонкой прослойки толщиной меньше критического диаметра зародыша формирующегося κ - Al_2O_3 . Подобное отмечалось [13] при термической обработке смесей бемита и диоксида циркония, где авторы не наблюдали образования кристаллического оксида алюминия даже при 1000 °С из-за стерических затруднений для достижения критических размеров зародыша.

Термическая обработка всех носителей сопровождается изотропным уменьшением линейных размеров гранул вследствие их усадки. Диспергирования гранул при этом не происходит. На гистограммах исходных и прокаленных образцов максимум распределения частиц по размерам последовательно смещается в область меньших диаметров (рис. 2). Зависимости степени усадки (δ_d), которую

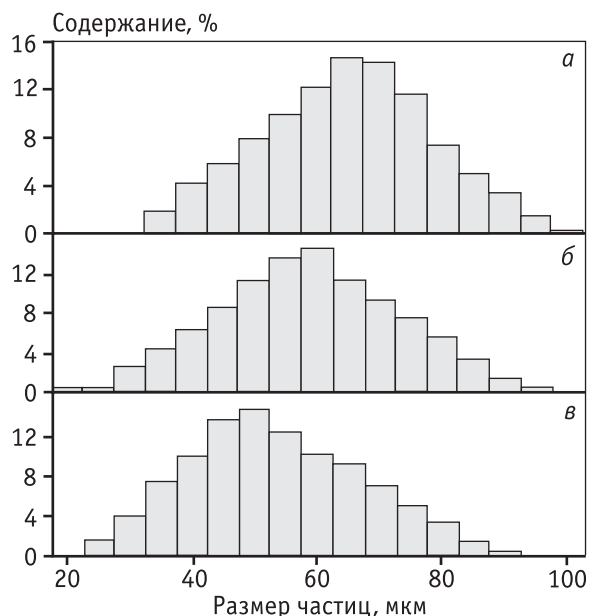


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в носителе Б-1 исходном (а), при 600 (б) и 1100 (в) °С

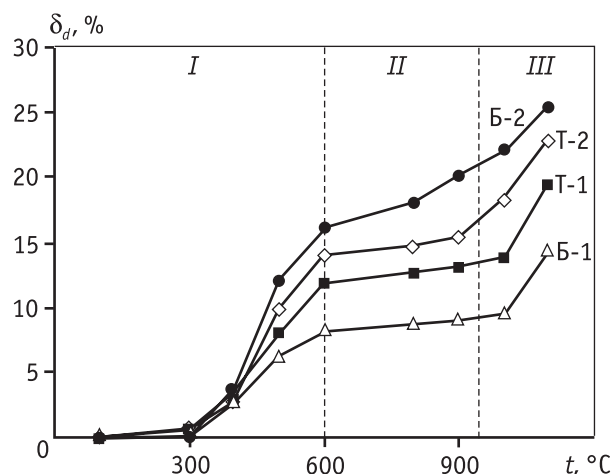


Рис. 3. Зависимости степени усадки гранул от температуры (I–III см. текст)

оценивали как относительное изменение среднего диаметра гранул, от температуры для всех рассматриваемых носителей очень близки. На рис. 3 выделены три области, которые с учетом данных РФА ограничиваются температурами образования низкотемпературных форм оксидов алюминия γ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 (I область — до 600 °С) и высокотемпературных κ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 (II область — от 600 до 900–1000 °С; III — > 900–1000 °С). В областях I и III отмечаются наибольшие изменения диаметров гранул — степень усадки в первом случае составляет 8–16 %, во втором достигает 14–25 %. В ряду рассматриваемых носителей минимальной усадкой обладают гранулы Б-1, максимальной — Б-2. В промежуточной II области линейные размеры гранул практически не изменяются, что связано с полиморфными превращениями в оксидах алюминия, при которых часть атомов алюминия меняет координацию, перемещаясь из тетраэдрических в октаэдрические пустоты анионной подрешетки плотноупакованных атомов кислорода, но при этом сохраняется форма первичных частиц с наследованием кристаллографических осей.

Как видно из рис. 3, при умеренных температурах (область I) усадка гранул ускоряется с ~ 400 °С, когда в носителях уже активно идут процессы дегидратации гидроксидов алюминия и выделяются значительные количества структурной воды. По данным ТА (табл. 2) в интервале от 220 до 600 °С потери массы 11,5–16,3 мас.%, соответствуют 62–89 % от общего снижения массы образцами. Известно [14], что такие процессы приводят к росту плотности образцов и соответствующему уменьшению объема твер-

Таблица 2

Данные термического анализа исходных носителей

Температурный интервал, °С	Потери массы, мас. %				Примечание
	Б-1	Б-2	Т-1	Т-2	
30–220	0,4	3,1	6,8	8,0	Десорбция физически связанной воды
220–435	1,1	2,5	9,8	11,5	Дегидратация гиббсита
435–600	13,8	9,0	2,4	4,8	Дегидратация бемита
600–1100	1,5	1,0	0,6	0,5	Дегидроксилирование поверхности оксидов алюминия
30–1100	16,8	15,6	19,6	24,8	–

Таблица 3

Влияние температуры на изменение объема твердой фазы и объема пор носителей

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	$\Delta_{\text{ПБ}}$	$\Delta V_{\text{п}}^{\text{расч}}, \text{см}^3/\text{г}$	$(\Delta V_{\text{п}}^{\text{эксп}}), \text{см}^3/\text{г}$
Б-1	100–600	2,93–3,28	0,76	0,10	(0,19)
	600–900	3,28–3,63	0,89	0,03	(–0,01)
	900–1100	3,63–3,84	0,95	0,01	(–0,04)
Б-2	100–600	2,61–3,24	0,71	0,13	(0,08)
	600–900	3,24–3,52	0,91	0,03	(0)
	900–1100	3,52–3,77	0,93	0,02	(–0,16)
Т-1	100–600	2,25–3,32	0,59	0,21	(0,12)
	600–900	3,32–3,70	0,89	0,03	(0,01)
	900–1100	3,70–3,91	0,95	0,01	(–0,08)
Т-2	100–600	2,12–3,18	0,55	0,26	(0,18)
	600–900	3,18–3,53	0,89	0,04	(0,01)
	900–1100	3,53–3,88	0,91	0,03	(–0,14)

дой фазы. Значения критерия Пилинга–Бедворта ($\Delta_{\text{ПБ}}$) [15], характеризующего ее изменение, составляют 0,71–0,76 для образцов Б-серии и 0,55–0,59 для образцов Т-серии (табл. 3). При условии псевдоморфизма по исходному веществу, отмечаемому для кристаллитов гиббсита и бемита, когда сохраняются их размеры и форма с приобретением микроблочной структуры [11, 16], в образцах формируется дополнительная пористость. Теоретически в первом случае должна быть получена более пористая система, чем во втором, что не согласуется с экспериментальными данными.

В целом порометрический объем возрастает во всех прокаленных образцах (табл. 4) вследствие образования новых мезопор преимущественно диаметром 5–20 нм, о чем свидетельствует появление

Таблица 4

Влияние условий термической обработки на текстурные характеристики носителей

$t, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{удр}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пр}}, \text{см}^3/\text{г}$	Распределение, $\text{см}^3/\text{г}$ (%)		
			объема пор по диаметрам, нм		
			< 5	5–20	> 20
Образцы серии Б-1					
100	40	0,07	0,02 (35)	0,03 (44)	0,01 (21)
600	124	0,26	0,07 (25)	0,14 (54)	0,05 (21)
800	83	0,26	0,04 (16)	0,18 (68)	0,04 (16)
900	63	0,25	0,02 (8)	0,15 (61)	0,08 (31)
1000	46	0,24	0,01 (3)	0,10 (44)	0,13 (53)
1100	28	0,21	0,0 (0)	0,04 (20)	0,17 (80)
Образцы серии Б-2					
100	131	0,21	0,12 (56)	0,09 (44)	0 (0)
600	121	0,29	0,05 (17)	0,23 (78)	0,01 (5)
800	66	0,29	0,01 (5)	0,23 (78)	0,05 (17)
900	55	0,29	0,01 (5)	0,12 (40)	0,16 (55)
1000	31	0,21	0 (0)	0,02 (9)	0,19 (91)
1100	19	0,13	0 (0)	0,02 (13)	0,11 (87)
Образцы серии Т-1					
100	90	0,09	0,07 (69)	0,01 (16)	0,01 (15)
600	121	0,21	0,13 (61)	0,07 (34)	0,01 (5)
800	100	0,23	0,04 (14)	0,15 (69)	0,04 (17)
900	82	0,22	0,03 (13)	0,17 (79)	0,02 (8)
1000	53	0,19	0,01 (8)	0,11 (57)	0,07 (35)
1100	22	0,14	0,0 (0)	0,04 (33)	0,10 (67)
Образцы серии Т-2					
100	174	0,15	0,11 (72)	0,04 (24)	0,01 (4)
600	183	0,33	0,16 (48)	0,15 (46)	0,02 (6)
800	128	0,33	0,04 (12)	0,27 (81)	0,02 (7)
900	109	0,34	0,03 (9)	0,29 (86)	0,02 (5)
1000	69	0,31	0,01 (3)	0,16 (51)	0,14 (46)
1100	25	0,20	0 (0)	0,03 (16)	0,17 (84)

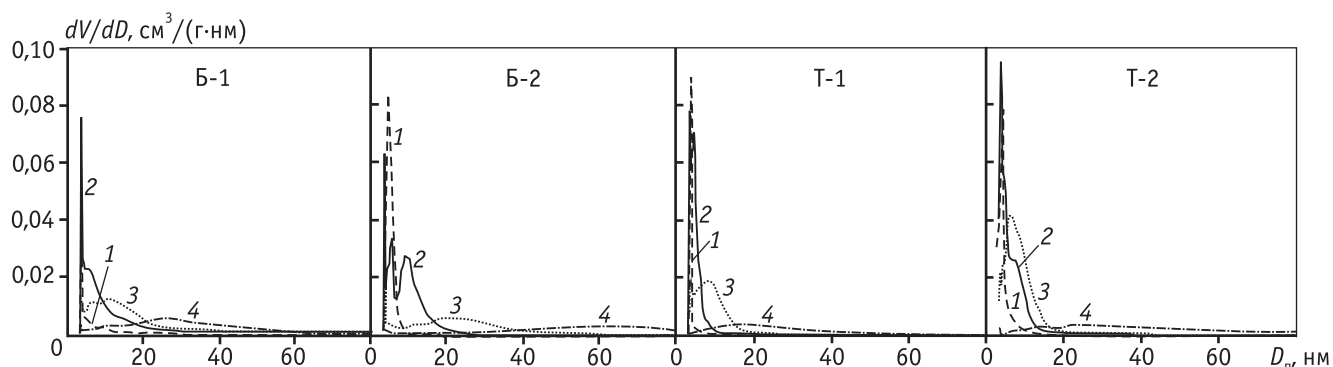


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам исходных (1) и термически обработанных при 600 (2), 900 (3) и 1100 (4) °С носителей

дополнительных или уширение исходных максимумов в данной области диаметров на дифференциальных кривых распределения объемов пор (рис. 4). В образце Б-1, полученном при 600 °С, прирост экспериментально определенного объема пор ($\Delta V_{\text{п}}^{\text{эксп}}$) почти вдвое больше, рассчитанного по изменениям истинной плотности и критерия Пилинга–Бедворта:

$$\Delta V_{\text{п}}^{\text{расч}} = \frac{(1 - \Delta_{\text{ПБ}})}{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{ист}}(1 - \Delta_{\text{ПБ}})},$$

а в образцах Б-2, Т-1 и Т-2, напротив, много ниже (см. табл. 3).

Такие отличия могут быть обусловлены гидро-термальными условиями, которые создаются внутри гранул при выделении паров воды, в присутствии которых, как известно [17], в большей степени, чем при прокаливании на воздухе, изменяются параметры пористой системы и усиливается усадка. На данном этапе термообработки усадка гранул осуществляется предположительно по механизму самопроизвольного диффузионного скольжения кристаллитов вдоль соприкасающихся плоскостей, что способствует уменьшению возрастающей при текстурных трансформациях свободной поверхностной энергии образующихся частиц оксидов алюминия. Аналогичные процессы наблюдаются на начальных стадиях спекания пористых прессовок [18]. В пользу данного механизма свидетельствует одновременное изменение объема пор и величины удельной поверхности в прокаленных образцах (см. табл. 3), а также линейный характер температурных зависимостей среднего диаметра пор ($D_{\text{ср}} = 4V_{\text{п}}/S_{\text{уд}}$) в интервале 100–600 °С (рис. 5). Постоянство среднего диаметра пор для образцов Б-1, Т-1 и Т-2 в данной области температур указывает, что не происходит спекания, и, следовательно, усадки гранул по механизму поверхностной диффузии [18].

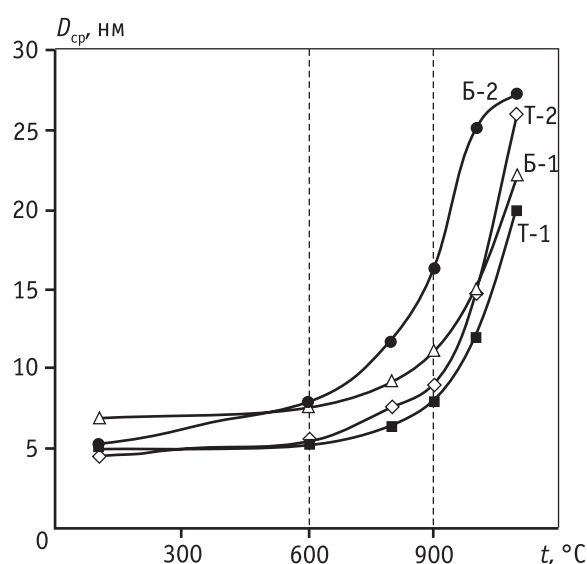


Рис. 5. Зависимости среднего диаметра пор от температуры

Некоторый подъем кривой для носителя Б-2 (рис. 5) обусловлен незначительным увеличением (с 5,1 до 6,6 нм) среднего диаметра пор, что может быть связано с перестройкой пористой структуры и образованием пор цилиндрической формы в присутствии значительного (28 мас.%) количества малых частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{ОКР}_{(440)} = 3,5 \div 5,5$ нм [19]), о чем свидетельствует характер петли гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции (рис. 6), относящийся к Н1 типу по классификации ИЮПАК.

Оба процесса — изменение порометрического объема и усадка гранул — в носителях идут одновременно, но доминирующее влияние одного из них на структуру гранул определяется главным образом природой и характером упаковки кристаллитов в исходных образцах. В носителе Б-1 гранулы структурируются крупными (см. табл. 1), хорошо

окристаллизованными пластинчатыми параллельными частицами бемита, и формируется система щелевидных мезопор — форма петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота соответствует НЗ типу (см. рис. 6) по классификации ИЮПАК [20]. Высокая степень кристалличности и низкая дефектность кристаллов бемита, а также малое ($n = 1\div 2$) число независимых направлений (степеней свободы), в которых они могут перемещаться ввиду особенностей взаимного расположения, ограничивают скольжение одних относительно других, что и обеспечивает минимальную усадку гранул (см. рис. 3). Поэтому в носителе Б-1 более выражено (см. табл. 4) изменение порометрического объема почти четырехкратное при прокаливании при 600 °С (с 0,07 до 0,26 см³/г). При этом помимо вышеуказанных мезопор в области диаметров 5–20 нм образуются дополнительно тонкие поры диаметром < 5 нм — вероятно, зазоры между первичными частицами γ -Al₂O₃ в кристаллитах. На дифференциальных кривых распределения объема пор почти в 2,5 раза возрастает интенсивность первого максимума при диаметре 3,7 нм (см. рис. 4), что обуславливает и значительное (с 40 до 124 м²/г) увеличение удельной поверхности (см. табл. 4).

Наличие в остальных носителях χ -Al₂O₃ приводит к формированию пор, близких цилиндрическим. Отметим, что для образцов Т-1 и Т-2 петли гистерезиса на изотерме адсорбции — десорбции азота гибридного Н1-НЗ типа (см. рис. 6).

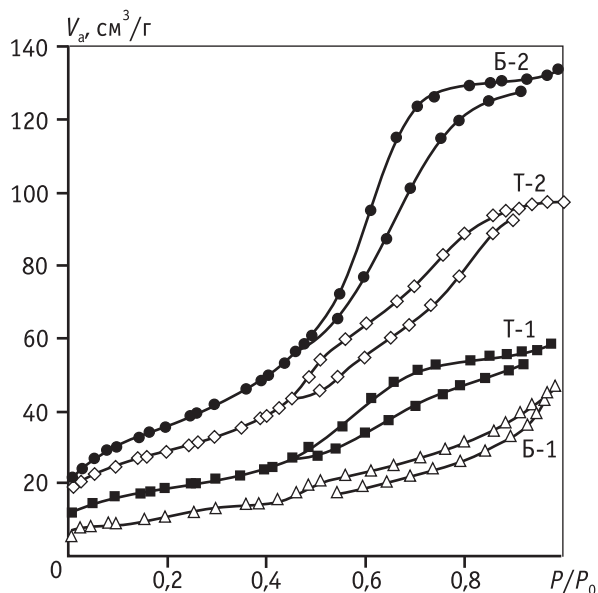


Рис. 6. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходных носителей

Высокая концентрация χ -Al₂O₃, малый размер [19] и повышенная дефектность их частиц, обусловленная искаженной кристаллической решеткой [21, 22], способствуют увеличению (> 2) числа степеней свободы частиц и агрегатов, формирующих гранулы, вследствие чего структура последних в большей степени определяется именно влиянием усадки, которая также коррелирует с содержанием χ -Al₂O₃ в носителях. Величина δ_d в образцах, полученных при 600 °С, возрастает от 11,8 до 16,1 % (см. рис. 3) с увеличением доли χ -Al₂O₃ от 14 до 28 мас. %. Усадка также отражается на пористой системе носителей. Например, в Б-2, вероятно, вследствие смыкания зазоров между частицами χ -Al₂O₃ уменьшается доля тонких пор (см. рис. 4), что сопровождается уменьшением величины удельной поверхности с 131 до 121 м²/г.

Релаксация механических напряжений, возникающих в результате текстурных перестроек и усадки, обуславливает устойчивость прочностных характеристик гранул (рис. 7) на данном этапе термической обработки (для всех образцов) и вплоть до 800–900 °С (за исключением Б-2), т.е. почти до завершения промежуточной II области. Полиморфные переходы в оксидах алюминия вызывают незначительные изменения истинной плотности образцов, которая возрастает от 3,18–3,32 до 3,53–3,70 см³/г (см. табл. 3). Поэтому расчетные значения изменения объемов пор не должны превышать 0,03–0,04 см³/г, что согласуется с полученными экспериментальными данными. Общий порометрический объем в данной области температур почти не изменяется. Одновременное исчезновение большей части тонких пор — на дифференциальных кривых распределения объемов пор

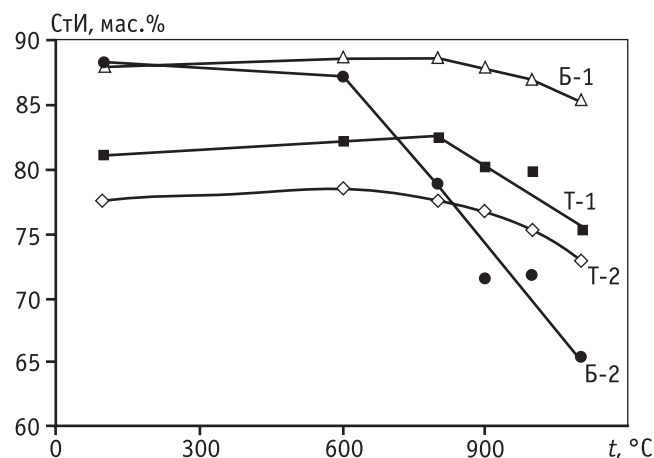


Рис. 7. Зависимости стойкости гранул к истиранию (СТИ) от температуры

по диаметрам первый узкий максимум значительно снижает свою интенсивность (рис. 4) — приводит к снижению удельной поверхности с 121—183 до 109—55 м²/г.

Восходящий характер зависимостей среднего диаметра пор от температуры для всех исследуемых образцов (см. рис. 5) указывает на спекание частиц по механизму поверхностной диффузии с массопереносом от их поверхности или из рыхлоупакованных участков к местам контактов в более плотноупакованные участки. Равномерное перераспределение объемов тонких пор в область преимущественно 5—20 нм свидетельствует о коалесцентном характере спекания — тонкие поры сливаются в более крупные [18]. Увеличение с 34—78 до 40—86 % доли пор диаметром 5—20 нм в носителях, полученных при 900 °С, способствует уменьшению числа контактов между частицами и, как следствие, некоторому понижению стойкости гранул к истиранию, например, в образце Б-1 с 89 до 88 мас. %, а в образцах Т-1 и Т-2 с 82 до 80 и с 79 до 77 мас. % соответственно (см. рис. 7).

В отличие от рассмотренных носителей, в образце Б-2 коалесценция пор идет более интенсивно. Уже при 600 °С порометрический объем в области диаметров 5—20 нм возрастает с 44 до 78 % (см. табл. 4), а при 900 °С доминируют преимущественно поры диаметром ≥ 20 нм (см. рис. 4), обуславливающие до 55 % общего объема пор. Ускоренная коалесценция пор, осложненная одновременной усадкой гранул (см. рис. 3), — причина более значительного снижения стойкости гранул к истиранию в данном образце, которая в интервале 600—900 °С изменяется с 87 до 71 мас. % и составляет 65 мас. % при 1100 °С, когда формируются преимущественно поры диаметром > 40 нм (в образце Б-2, см. рис. 4), а степень усадки гранул достигает 25 % (см. рис. 3).

Коалесцентное спекание в высокотемпературной III области с одновременной усадкой гранул характерно для всех исследуемых носителей и может быть вызвано началом кристаллизации в них зародышей (1000 °С) [22] или объемной фазы α-Al₂O₃ (1100 °С). Интенсивный массоперенос вещества, сопровождающий процесс фазового перехода как и во II области по механизму поверхностной диффузии (см. рис. 5), способствует одновременному уменьшению удельной поверхности (до 29—28 м²/г) и объема (до 0,13—0,21 см³/г) пор. Формирующиеся при этом во всех исследуемых образцах по механизму коалесцентного спекания крупные поры диаметром > 20 нм,

доля которых обуславливает более ~ 80 % суммарного объема пор (см. табл. 4), вызывают дальнейшее уменьшение прочности гранул в интервале 900—1100 °С (см. рис. 7). Усадка в данном температурном интервале приводит к образованию замкнутых, не доступных для молекул адсорбата пор, о чем свидетельствует существенное отличие экспериментальных и расчетных изменений объемов пор в образцах (см. табл. 2). Количество таких пор будет наименьшим в образце Б-1, для которого отличия минимальны ($\Delta V_{\text{п}}^{\text{расч}} = 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, $\Delta V_{\text{п}}^{\text{эксп}} = -0,04 \text{ см}^3/\text{г}$), а в образцах Б-2 и Т-2, напротив, наибольшим ($\Delta V_{\text{п}}^{\text{расч}} = 0,02 \div 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, $\Delta V_{\text{п}}^{\text{эксп}} = -0,14 \div 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$).

Заключение

Исследованы образцы бемитных носителей, содержащие 1 и 28 мас. % χ -Al₂O₃, а также промышленный продукт термохимической активации (ТХА) гиббсита и его гидратированный в растворе хромовой кислоты (рН = 3) образец с содержанием 14 и 23 мас. % χ -Al₂O₃. Показано, что гидратация продукта ТХА сопровождается незначительным снижением прочности гранул вследствие частичного разрушения кристаллических контактов.

В ходе термической обработки до 1100 °С в микросферических алюмооксидных носителях — чистого бемитного и с примесью 28 мас. % χ -Al₂O₃, а также продуктов термохимической активации гиббсита процессы дегидратации гидроксидов и фазовые переходы оксидов алюминия, входящих в их состав, идут по известным схемам с последовательными стадиями их термических превращений. В бемитном носителе образование κ-Al₂O₃ из χ -Al₂O₃ наблюдается при 900 °С, в продуктах термохимической активации гиббсита — при 1000 °С, что может быть обусловлено распределением в них χ -Al₂O₃ в виде прослойки толщиной меньше критического диаметра зародыша формирующегося κ-Al₂O₃. После прокаливания при 1100 °С все исследуемые носители представляют многофазные системы: θ-, α-Al₂O₃ (образец Б-1) и θ-, α-, κ-Al₂O₃ (образец Б-2, Т-1 и Т-2).

Для всех образцов характерна усадка гранул, которая определяется фазовым составом и характером упаковки кристаллитов составляющих гранулу. Степень усадки минимальна (14 %) для чистого бемитного образца и максимальна (25 %) для образца с наибольшим (до 28 мас. %) содержанием примесной фазы мелкокристаллического χ -Al₂O₃, которая обуславливает образование системы пор, прибли-

женной к цилиндрической, увеличивающей число степеней свободы кристаллитов.

Усадка носителей осуществляется в три этапа, ограничиваясь температурами образования низкотемпературных оксидов алюминия γ -, η -, χ - Al_2O_3 , (I область — до 600 °С) и высокотемпературных κ -, α - Al_2O_3 (II область — от 600 до 900–1000 °С; III область — > 900–1000 °С). В областях I и III отмечаются наибольшие изменения диаметров гранул — степень усадки в первом случае составляет 8–16 %, а во втором достигает 14–25 %. В I области (400–600 °С) усадка гранул идет по механизму диффузионного скольжения кристаллитов, одновременно возрастают порометрический объем и удельная поверхность без изменения среднего диаметра пор. При этом степень усадки определяется природой и характером упаковки кристаллитов в гранулах. Плоскопараллельное взаимное расположение кристаллитов бемита с образованием системы щелевидных мезопор обуславливает минимальную усадку гранул в бемитном носителе. Наличие частиц мелкокристаллического, высокодефектного χ - Al_2O_3 вызывает формирование системы цилиндрических пор, что усиливает усадку. Релаксация механических напряжений, возникающих при взаимном перемещении отдельных агрегатов в объеме гранул, обеспечивает устойчивость их прочностных характеристик.

При 600–900 °С в области полиморфных переходов в оксидах алюминия прочность и линейные размеры гранул в образцах с содержанием χ - Al_2O_3 до 23 мас.% не изменяются. При увеличении содержания χ - Al_2O_3 до 28 мас.% стойкость к истиранию и диаметр гранул уменьшаются вследствие интенсивной коалесценции пор в результате спекания по механизму поверхностной диффузии. Процесс сопровождается равномерным перераспределением объема из области тонких (< 5-нм) в область крупных (> 20-нм) пор. При формировании пор преимущественно в области диаметров от 5 до 20 нм гранулы сохраняют прочность.

При $t > 900\div 1000$ °С с началом кристаллизации высокотемпературных κ -, α - Al_2O_3 коалесцентному спеканию с одновременной усадкой гранул подвергаются все носители независимо от содержания в них фазы χ - Al_2O_3 . Уменьшение удельной поверхности и объема пор с формированием преимущественно пор диаметром > 20 нм, часть которых приобретает форму замкнутых, способствует уменьшению прочности гранул.

Для промышленного производства микросферических катализаторов процессов дегидрирования изобутана и изопентана в кипящем слое с целью обеспечения термической стабильности по прочностным характеристикам и гранулометрическому составу необходимо применять алюмооксидные носители с минимальным содержанием фазы χ - Al_2O_3 , обеспечивающие наименьшие усадку и снижение стойкости гранул к истиранию при изотермической выдержке в интервале ~ 600–900 °С, поддерживаемом в реакторе и регенераторе установки дегидрирования с учетом возможных локальных перегревов (до 1100 °С). Рекомендуется использовать монофазный бемитный носитель без примеси χ - Al_2O_3 (ТУ 2173-075-00206457-2007), получаемый по технологии последовательных термической и гидротермальной обработок гиббсита (предлагаемые условия синтеза см. сообщения 1 [19] и 2 [2]). Носитель при нагревании в интервале 600–900 °С характеризуется минимальными изменениями степени усадки ($\Delta\delta_d = 0,7$ %) и стойкости гранул к истиранию ($\Delta\text{СтИ} = 0,8$ %). При повышении температуры до 1100 °С величины $\Delta\delta_d$ и $\Delta\text{СтИ}$ возрастают до 5,5 % и 2,5 % соответственно. Носитель на основе продукта термохимической активации гиббсита, соответствующий ТУ 6-68-208-2004 и содержащий 14 мас.% χ - Al_2O_3 , характеризуется большими изменениями степени усадки и стойкости гранул к истиранию не только в интервале 600–900 °С ($\Delta\delta_d = 1,2$ %; $\Delta\text{СтИ} = 2,1$ %), но и при последующей термообработке до 1100 °С ($\Delta\delta_d = 6,4$ %; $\Delta\text{СтИ} = 4,9$ %).

Литература

1. Кулько Е.В., Иванова А.С., Кругляков В.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 332.
2. Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 6. С. 48.
3. Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А. и др. // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 53.
4. Пат. 2123974 (РФ). Микросферический оксид алюминия и способ его приготовления / Б.П. Золотовский, А.Я. Букаев, Е.А. Тарабан и др. 1998.
5. Пат. 2350594 (РФ). Алюмооксидный носитель, способ получения алюмооксидного носителя и способ получения катализатора дегидрирования C_3 – C_5 парафиновых углеводородов на этом носителе / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, А.А. Ламберов и др. 2009.
6. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и при-

- менение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1998. С. 82.
7. ASTM B822-97 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
 8. ГОСТ 12801-98: Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. М.: Стандарты, 1998.
 9. Tsukada T., Segawa H., Yasumori A. et al. // Journal of Materials Chemistry. 1999. Vol. 9. P. 549.
 10. Al'myasheva O.V., Korytkova E.N., Maslov A.V. // Inorganic Materials. 2005. Vol. 41. № 5. P. 460.
 11. Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Липпенса. М.: Мир, 1973.
 12. Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 963.
 13. Al'myasheva O.V., Gusarov V.V. // Glass Physics and Chemistry. 2006. Vol. 32. № 2. P. 162.
 14. Фенелонов В.Б. Физическая химия формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2002.
 15. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А. и др. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004. 205 с.
 16. Zhou R.-S., Snyder R.L. // Acta Crystallographica. Section B: Structural science. 1991. Vol. 47. № 5. P. 617.
 17. Тарасова Д.В. Термообработка окисных катализаторов и носителей. Научные основы производства катализаторов / Под ред. Р.А. Буянова. Новосибирск: Наука (СО), 1982.
 18. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967.
 19. Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 71.
 20. Грег С., Синг К. Адсорбция удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
 21. Favaro L., Boumaza A., Roy P. et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2010. Vol. 183. P. 901.
 22. Федоров Б.М., Данюшевский В.Я., Балашов В.Л. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. Вып. 2. С. 447.

УДК 547.313 + 661.7 :
: 678.6 + 66.094.18

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАЛЛАДИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Pd/Al₂O₃-, Pd-Co/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2010 г. И.Р. Ильясов¹,
М.В. Назаров¹, А.И. Ласкин¹,
А.А. Ламберов¹,
А.Ш. Бикмурзин²,
В.М. Шатилов², И.Ф. Назмиева²

¹ Казанский (приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Нанесенные Pd-катализаторы широко применяются в крупнотоннажных промышленных процессах селективного гидрирования ацетиленовых соединений при получении мономеров для производства синтетических каучуков и пластмасс. Од-

но из перспективных направлений использования данных катализаторов — селективное гидрирование винилацетилена в бутадиеновых фракциях. Каталитическое гидрирование ацетиленовых примесей в углеводородных фракциях реализовано в основ-