

УДК 547.313 + 661.7 : 678.6 +
+ 66.094.18

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ Pd–Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ПИРОБЕНЗИНА

© 2010 г. **А.А. Ламберов**¹,
И.Р. Ильясов¹,
И.Ф. Халилов²,
А.Ш. Бикмурзин²,
В.М. Шатилов²,
И.Ф. Назмиева², **А.И. Ласкин**¹

¹ Казанский (приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

К содержанию диеновых и винилароматических углеводородов в пиробензине состава, мас. %:

Бензол	51—55
Толуол	20—25
Ксилол	5—6
Стирол	6—8
Циклопентадиен	1,43—1,79
Изопрен	0,01—0,03
Транс-пиперилен	0,07—0,14
Гексадиен	0,60—0,75
Метилциклопентадиен	2,59—2,78,

используемом для получения бензола, предъявляются достаточно жесткие требования. Наиболее

распространенным методом очистки пиробензина от примесей диеновых и винилароматических углеводородов является их селективное гидрирование [1]. Условия процесса определяют применение достаточно активных катализаторов, таких как нанесенные на оксид алюминия палладиевые каталитические системы [2], характеризующиеся однако существенным недостатком — быстрой дезактивацией вследствие побочных каталитических реакций олигомеризации непредельных соединений на кислотно-основных центрах оксида алюминия [3—6]. Именно они определяют структуру, длину олигомерной цепи, количество и скорость накопления углеводородных отложений на поверхности катализатора, обуславливая устойчивость работы катализатора и его межрегенерационный период эксплуатации. Образующиеся олигомеры дезактивируют катализатор, снижая его активность и межрегенерационный период работы.

Предложено химическое модифицирование, которым можно оптимизировать спектр кислотно-сти носителя и получить катализатор, обладающий высокой селективностью и межрегенерационным сроком службы за счет низкого количества образующихся олигомерных отложений.

Цель данной работы — исследование влияния текстурных и кислотно-основных свойств оксидов алюминия, модифицированных щелочными добавками на побочные реакции олигомеризации и стабильность работы Pd–Al₂O₃-катализаторов гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в пиробензине.

Ламберов А.А. — докт. техн. наук, профессор Казанского (приволжского) федерального университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18). Тел./факс: (+7 8432) 231-53-46, e-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru.

Ильясов И.Р. — аспирант Казанского (приволжского) федерального университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18). Тел./факс: (+7 8432) 231-53-46, e-mail: ilidar@yandex.ru.

Халилов И.Ф. — инженер Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: 8917-294-20-22, e-mail: Ilnasnk@rambler.ru.

Бикмурзин А.Ш. — директор завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (88555) 37-73-93, e-mail: bikmurzinas@nknkh.ru.

Шатилов В.М. — канд. техн. наук, гл. инженер завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (+7 8555) 37 72 70, e-mail: Shatilov@nknkh.ru.

Назмиева И.Ф. — канд. техн. наук, начальник ЛГУ Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (+7 8555) 37 75 70.

Ласкин А.И. — аспирант Казанского (приволжского) федерального университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18). Тел./факс: (+7 8432) 2 31 53 46, e-mail: artemka166@mail.ru.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были проанализированы четыре образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. При синтезе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов в качестве носителей H_1 и H_2 использовали гранулы δ -модификаций оксида алюминия, полученных 5-ч прокаливанием на воздухе при 900°C двух промышленных экструдатов псевдобемита с разными текстурными характеристиками. Оксиды алюминия перед нанесением соли палладия пропитывали по влагопоглощению растворами щелочи (NaOH) разной концентрации. Содержание натрия в катализаторах, мас. %: 0,25 (образцы № 1 и № 3) и 0,50 (образцы № 2 и № 4). После сушки при 110°C наносили ацетилацетонат палладия $[\text{Pd}(\text{AcAc})_2]$ из бензола. Восстанавливали катализаторы 4 ч в реакторе в водороде при 200°C с последующей сушкой при 300°C .

Испытывали катализаторы в течение 60 ч на проточно-циркуляционной установке с объемом загрузки 50 см^3 , используя БТК-фракцию производства завода «Этилен» ОАО «Нижекамскнефтехим», при 4,0 МПа, $30\text{--}50^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $2,5\text{ ч}^{-1}$ и расходе водорода 500 мл/мин.

Для определения текстурных характеристик (удельной поверхности, порометрического объема) задействовали универсальный анализатор «ASAP 2400» фирмы «Micromeritics» (США). Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ определялась методом термодесорбции азота, исходя из принятой площади поверхности молекулы азота $0,162\text{ нм}^2$. Плотность азота в нормальном жидком состоянии — $0,808\text{ г/см}^3$. Точность измерения $S_{\text{уд}}$ составляла $\pm 3\%$. Изотермы адсорбции получены при 77 К (-196°C), после дегазации катализатора при 500°C до остаточного давления 10^{-4} мм.рт.ст. ($13,3\text{ мПа}$). Порометрический объем и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета–Джойнера–Хайленда [7]. Точность измерения $\pm 13\%$.

РФА проводился на дифрактометре ДРОН-2 с монохромным фильтром при длинноволновом излучении CuK_α . Диапазон углов записи $2\theta = 5\text{--}95^\circ$ град; режим записи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА.

ИК спектры получены при температуре -83°C на японском Фурье-спектрометре «Shimadzu 8300» с разрешением 4 см^{-1} и числом накоплений спектров 50. Образцы предварительно прессовали в таблетки плотностью $7\text{--}17\text{ мг/см}^3$, прокаливали в ИК кювете 1 ч при 250°C в вакууме до остаточного давления ($10^{-4}\text{--}10^{-5}$)·133 Па и охлаждали до -110°C жидким

азотом. Для определения характеристик и количества льюисовых кислотных центров и палладия на поверхности катализатора в качестве молекулы-зонда использовали CO [8], который адсорбировали при температуре жидкого азота в интервале давлений $(0,1\text{--}10)\cdot 133\text{ Па}$.

Концентрацию льюисовых кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного CO с использованием коэффициентов интегрального поглощения $A_0 = 0,13 (v_{\text{CO}} - 2130)$ [8]. Силу льюисовых кислотных центров характеризовали теплотой адсорбции CO , которую определяли корреляционным уравнением $Q_{\text{C}} = 10,5 + 0,5 (v_{\text{CO}} - 2130)$, где $v_{\text{CO},i}$ — частота колебаний CO , адсорбированного на i -том льюисовом кислотном центре.

Протонные или бренстедовы кислотные центры находили по интенсивностям полос поглощения гидроксильных групп, проявляющихся в диапазоне $3550\text{--}3796\text{ см}^{-1}$ (мостиковые и терминальные OH -группы). В качестве молекул зондов для идентификации БКЦ использовали CO [8].

Дополнительно проанализированы отложения, образованные на наружной поверхности катализаторов, методом ИК спектроскопии на ИК спектрометре «Spectrum 100» фирмы «Perkin Elmer».

Обсуждение результатов

Известно, что олигомеризующая активность катализаторов гидрирования зависит от количества и силы, доступных для реагирующих молекул поверхностных кислотных центров Бренстеда и Льюиса оксидов алюминия. Один из способов модифицирования кислотно-основных характеристик катализатора введение в его состав химических модификаторов. Наиболее часто для уменьшения концентрации и силы бренстедовых и льюисовых центров используют щелочные добавки [8]. В данной работе в качестве модифицирующего соединения для уменьшения кислотности носителей использовали гидроксид натрия. Как было показано [9], $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется низкой кислотностью, что обеспечивает уменьшение количества образующихся олигомеров на его поверхности. Поэтому введение разных количеств натрия осуществляли пропиткой гранул оксидов алюминия δ -модификации (рис. 1) — H_1 и H_2 , полученных изотермической обработкой при 900°C экструдатов промышленного

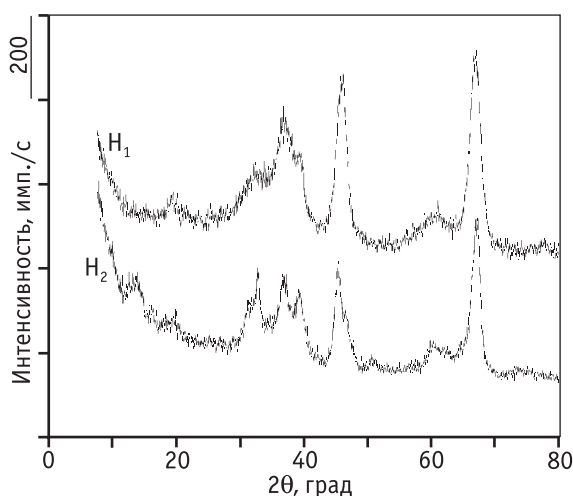


Рис. 1. Дифрактограммы алюмооксидных носителей H_1 и H_2

псевдобемита двух марок с разными текстурными характеристиками. Концентрация натрия в составе носителей — 0,25 и 0,5 мас.%, при которых, согласно [8], наиболее значительны изменения поверхностной концентрации кислотно-основных центров в алюмооксидных носителях.

Пористая система носителей H_1 и H_2 описывается изотермой адсорбции азота II-IV типа по классификации БДДТ с петлей гистерезиса H_1 (ИЮПАК) [7] (рис. 2), что свидетельствует о цилиндрических порах в оксиде, открытых со всех сторон. Петля гистерезиса уширяется в области относительных давлений $p/p_0 = 0,6 \div 0,9$, указывая на многообразие мезопор.

Построение t -графиков (рис. 3) для носителей H_1 и H_2 показало, что t -кривая при экстраполяции ее первоначальной линейной части к оси ординат проходит через начало координат, свидетельствуя об отсутствии микропористой составляющей в пористой системе носителей [7].

Из анализа t -графиков также следует, что отклонение t -кривой для носителей H_1 от линейности происходит при относительном давлении $p/p_0 = 0,50$, что значительно меньше нижней точки ($p/p_0 = 0,60$) гистерезисной петли изотермы (табл. 1). Это указывает на наличие в пористой системе носителя конических или клиновидных пор [7], для которых характерна безгистерезисная капиллярная конденсация при низких относительных давлениях. Для носителя H_2 поры конической и клиновидной формы не идентифицируются, так как относительные давления, отклонения t -кривой и начала гистерезиса одинаковы.

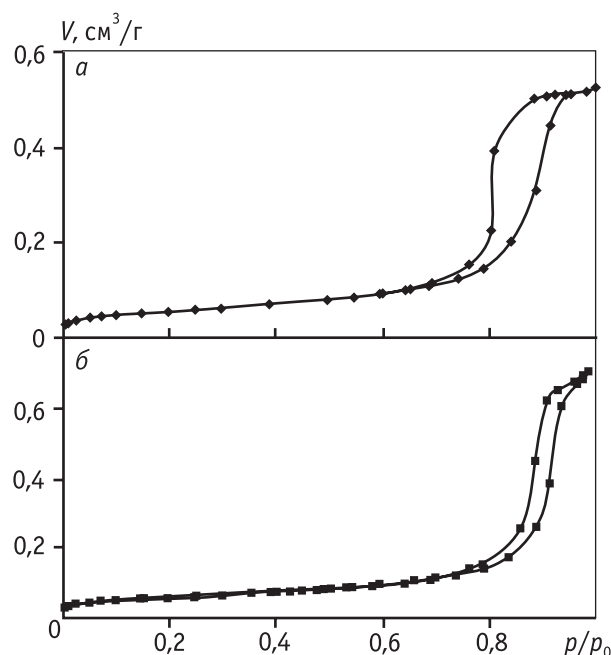


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота носителей H_1 (а), H_2 (б)

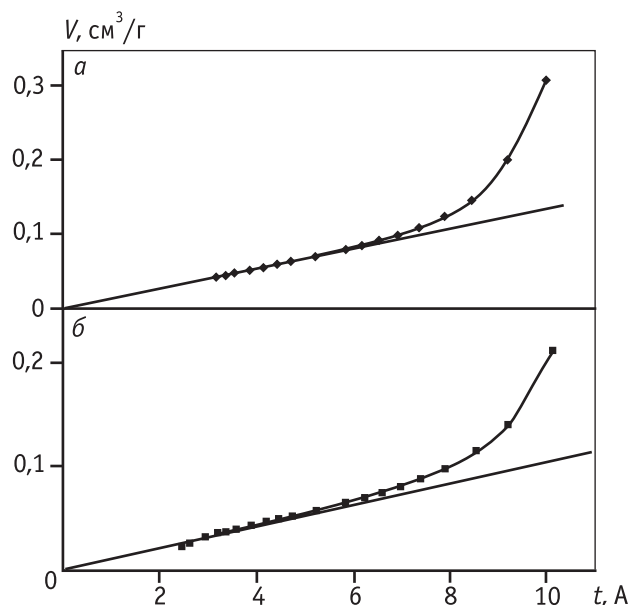


Рис. 3. t -графики носителей H_1 (а), H_2 (б)

Существование пор клиновидного строения для носителя H_1 может быть обусловлено микротрещинами на поверхности первичных кристаллов или их некогерентным ориентированием. Однако в пористой системе носителя H_1 микропоры отсутствуют, и наиболее вероятно, что формирование данных пор происходит вследствие некогерентного ориентирования частиц оксидов алюминия.

Пористая структура носителей H_1 и H_2 характеризуется мономодальным распределением пор по

Таблица 1

Величины относительного давления, соответствующие началам гистерезиса (из изотермы адсорбции азота) – А и капиллярной конденсации (из t-графиков) – Б

Образец	А		Б			ΔV , см ³ /г
	p/p_0	V_r , см ³ /г	p/p_0	t , нм	V_k , см ³ /г	
H ₁	0,60	0,091	0,50	589	0,080	0,011
H ₂	0,74	0,112	0,74	789	0,112	0,000

П р и м е ч а н и е . $\Delta V = V_r - V_k$; V_r – порометрический объем, соответствующий началу гистерезиса; V_k – порометрический объем, соответствующий капиллярной конденсации в точке отклонения t -кривой от линейности; t – толщина адсорбционной пленки азота.

Таблица 2

Текстурные характеристики алюмооксидных носителей

Носитель	V_p , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	Распределения V_p – числитель, $S_{уд}$ – знаменатель и их доли (%), приходящиеся на поры диаметром, нм							
			<5,0		5,0–10		10–15		>15	
H ₁	0,53	124	0,006	(1,2)	0,145	(27,4)	0,217	(40,9)	0,162	(30,5)
			4,1	(3,3)	47,1	(38,0)	48,7	(39,3)	24,1	(19,4)
H ₂	0,71	188	0,010	(1,4)	0,042	(6,0)	0,113	(16,0)	0,541	(76,6)
			9,3	(5,0)	22,6	(12,0)	41,9	(22,3)	114,1	(60,7)

размерам с максимум распределения объема пор в области диаметров 8–16 нм и 16 нм соответственно (рис. 4). Величины удельной поверхности носителей H₁ и H₂ составляют 124 и 188 м²/г, а порометрические объемы равны 0,53 и 0,71 см³/г (табл. 2). Порометрический объем и величина удельной поверхности носителей H₁ распределены преимущественно в области диаметров пор 5–15 нм, на которые приходится до 77,3 и 68,3 % от общего объема пор и величины поверхности соответственно. Широкие поры диаметром > 15 нм определяют наибольший вклад (до 60,7 и 76,6 %) в величины порового пространства и удельной поверхности носителя H₂ (см. табл. 2).

На основании результатов анализа текстурных характеристик носителей и данных каталитических испытаний в лабораторных условиях был рассчитан модуль Тиле, величина которого характеризует область прохождения реакции олигомеризации ненасыщенных углеводородов на катализаторе (табл. 3). Модуль Тиле для образцов № 1 и № 2, синтезированных с использованием носителя H₁ равен 0,75 и

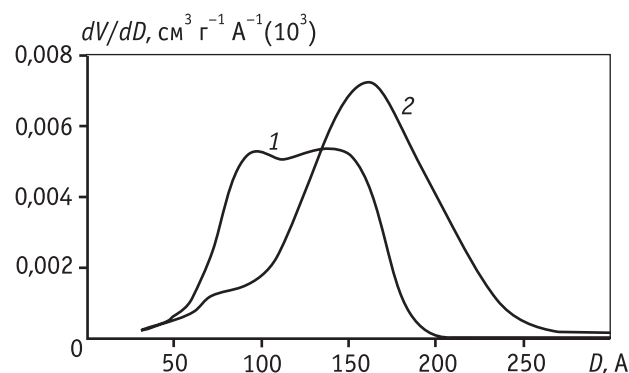


Рис. 4. Порограммы алюмооксидных образцов носителей H₁ (1), H₂ (2)

0,53 (больше, чем для образцов № 3 и № 4, для которых он составляет 0,41 и 0,26 соответственно). Более высокие значения модуля Тиле для оксидов алюминия на основе носителя H₁, вероятно, обусловлены наличием в пористой структуре оксида алюминия пор клиновидной и конической формы и большим вкладом пор диаметром 5–15 нм в общий порометрический объем.

Таблица 3

Расчетные значения модуля Тиле (ψ)

Образец	V_p , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм	$\phi_{св}$, см ³ /см ³	$D_{эф}$, (10 ⁻³), м ² /с	$u_5 \cdot 10^{-5}$, моль/(м ² ·ч)	ψ
№ 1	0,53	124	16,45	0,3498	8,98	1,84	0,75
№ 2						1,30	0,53
№ 3	0,71	188	21,64	0,4801		1,61	0,41
№ 4						1,04	0,26

П р и м е ч а н и е. V_p – общий порометрический объем; $S_{уд}$ – удельная поверхность; $D_{ср}$ – средний диаметр пор; $\phi_{св}$ – пористость – доля объема пористого тела, приходящиеся на поры (относительный свободный объем); $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии; u_5 – удельная каталитическая активность

Таблица 4

Положение максимумов полос поглощения гидроксильных групп и их концентрация образцов № 1–№ 4 катализатора

Тип центра	ν_{OH} , см ⁻¹	РА, кДж/моль	№ 1 [0,5 % Pd/ H ₁ (0,25 % Na)]	№ 2 (0,5 % Pd/ H ₁ (0,5 % Na)]	№ 3 (0,5 % Pd/ H ₂ (0,25 % Na)]	№ 3 (0,5 % Pd/ H ₂ (0,5 % Na)]
			N, мкмоль/г (%)			
Б ₁ [Al ₅ (-OH-)Al ₄]	3663	1380-1440	24 (10,4)	14 (10,2)	14 (9,0)	9 (8,7)
Б ₂ [Al ₆ (-OH-)Al ₄]	3688	1380	45 (19,6)	29 (21,2)	29 (18,7)	25 (24,3)
Б ₃ [Al ₆ (-OH-)Al ₅]	3710	1410	23 (10,0)	19 (13,9)	13 (8,4)	8 (7,8)
Б ₄ [Al ₆ (-OH-)Al ₆]	3736	1440	78 (33,9)	40 (29,2)	64 (41,3)	38 (36,9)
Б ₅ [Al ₆ OH]	3759	1550-1590	37 (16,1)	18 (13,1)	23 (14,8)	14 (13,6)
Б ₆ [Al ₄ OH]	3787	1490	23 (10,0)	17 (12,4)	12 (7,7)	9 (8,7)
ΣN , мкмоль/г; мкмоль/м ²			230; 2,23	137; 1,27	192; 1,02	103; 0,61
Концентрация центров Бренстеда по ИК спектрам ОН-групп:						
ΣN [Б ₁ + Б ₂ + Б ₃ + Б ₄], мкмоль/г; мкмоль/м ²			170; 1,37	102; 0,82	120; 0,64	80; 0,43
Концентрация центров Бренстеда по ИК спектрам адсорбции СО ($\nu_{CO} = 2157-2159$ см ⁻¹):						
ΣN , мкмоль/г; мкмоль/м ²			39,1; 0,32	24,1; 0,19	34,3; 0,18	19,7; 0,10

П р и м е ч а н и е. РА – энтальпия реакции отрыва протона от кислотного остатка; Al₆, Al₅, Al₄ – окта-, пента- и тетраэдрически координированные атомы Al соответственно; концентрация бренстедовых кислотных центров при частоте валентных колебаний комплексов Al–OH...CO, $\nu_{CO} = 2157 \div 2159$ см⁻¹.

Кислотность катализаторов, приготовленных на основе модифицированных носителей Н₁ и Н₂ оценивали методом ИК спектроскопии. Поверхность оксида алюминия представляет совокупность кислотных и основных центров разной силы [8–15]. Известно, что при гидрировании диеновых и винилароматических углеводородов на поверхности катализатора идут побочные реакции олигомеризации непредельных углеводородов, катализируемые бренстедовыми кислотными центрами

с энтальпией реакции отрыва протона РА = 1380÷1440 кДж/моль [8–15]. Данные центры определяются протонами мостиковых ОН-групп, которые характеризуются полосами поглощения в ИК спектрах в области низких частот 3670–3790 см⁻¹. ИК спектроскопическое исследование методом прямого наблюдения показало, что катализаторы, приготовленные с использованием модифицированных натрия носителей Н₁ и Н₂, характеризуются разной концентрацией кислотных центров Бренстеда

Таблица 5

Льюисовы кислотные центры экспериментальных образцов катализатора

Тип центров	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$Q_{\text{CO}}, \text{кДж/моль}$	№ 1 [0,5 % Pd/ H ₁ (0,25 % Na)]	№ 2 (0,5 % Pd/ H ₁ (0,5 % Na)]	№ 3 (0,5 % Pd/ H ₂ (0,25 % Na)]	№ 4 (0,5 % Pd/ H ₂ (0,5 % Na)]
			$N_{\text{CO}}, \text{мкмоль/г} (\%)$			
L ₁ – слабые	2182–2183	27–30	550 (95,2)	500 (98,3)	460 (96,0)	416 (99,3)
L ₂ – средней силы	2201–2206	35–38	27,6 (4,8)	8,9 (1,7)	19,4 (4,0)	3,1 (0,7)
$\Sigma N_{\text{CO}}, \text{мкмоль/г}; \text{мкмоль/м}^2$			577,6; 4,66	508,9; 4,10	479,4; 2,55	419,1; 2,23
Концентрация средних (L ₂) льюисовых центров:						
$\Sigma N_{\text{CO}} [L_2], \text{мкмоль/г}; \text{мкмоль/м}^2$			27,6; 0,22	8,9; 0,06	19,4; 0,10	3,9; 0,02

(табл. 4). Наибольшей концентрацией данных центров (170 и 120 мкмоль/г) обладают катализаторы с содержанием натрия 0,25 мас.% (образцы № 1 и № 3), нанесенного на носители H₁ и H₂. С увеличение содержания щелочного элемента в катализаторах до 0,5 мас.% (образцы № 2 и № 4) количество центров Бренстеда уменьшается до 102 и 80 мкмоль/г соответственно.

Для определения типа и количества мостиковых центров Бренстеда, способных взаимодействовать с электронно-донорными соединениями оценка общей бренстедовой кислотности была также выполнена методом Н-связей, по интенсивностям полос поглощения комплексов AlOH...CO при $\nu_{\text{OH}} = 2152+2162 \text{ см}^{-1}$, которая показала (см. табл. 4), что среди полученных образцов наибольшей концентрацией кислотных центров: 39,1 и 34,3 мкмоль/г обладают катализаторы № 1 и № 3. Образцы № 2 и № 4 характеризуются меньшим содержанием центров Бренстеда: 24,1 и 19,7 мкмоль/г соответственно. При этом количество протонодонорных групп согласно ИК спектроскопии адсорбированного СО сопоставимо с концентрацией бренстедовых центров при $\nu_{\text{OH}} = 3688 \text{ см}^{-1}$ (РА = 1380 кДж/моль).

Скорость процесса накопления олигомерных отложений на поверхности катализатора определяется также силой активной льюисовой кислотно-основной пары. На инициирование реакции олигомеризации с образованием карбокатиона преобладающе влияет сила кислотного центра Льюиса [15–17].

Льюисову кислотность катализаторов характеризовали по ИК спектрам адсорбированного СО. Для образцов катализатора идентифицируются полосы поглощения в диапазонах $\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$: 2182–2183, 2201–2206, которые определяются Льюисовыми центрами разной силы с теплотами адсорбции Q_{CO} от 27 до 38 кДж/моль (табл. 5).

Количество апротонных центров, как и содержание ОН-групп, уменьшается с увеличением концентрации натрия в катализаторах. Содержание льюисовых центров с $Q_{\text{CO}} \geq 35,0 \text{ кДж/моль}$, способных активировать олигомеризацию непредельных углеводородов [14–17] в образцах № 1 и № 2, равно 27,6 и 8,9 мкмоль/г, в образцах № 3 и № 4, приготовленных с использованием носителя H₂ — 4,0 % (19,4 мкмоль/г) и 0,7 % (3,1 мкмоль/г) соответственно (см. табл. 5).

Оценка общего содержания кислотных центров Бренстеда и Льюиса, участвующих в инициировании реакций олигомеризации ненасыщенных углеводородов, методом ИК спектроскопии адсорбированного монооксида углерода показала, что кислотность катализаторов уменьшается при переходе от образца № 1 к катализаторам № 3, № 2 и № 4 с 66,7 до 53,7, 33,0 и 23,5 мкмоль/г соответственно (табл. 6).

Согласно анализу олигомерных отложений на поверхности нанесенных на оксид алюминия Pd-катализаторов методом ИК спектроскопии, продукты уплотнения представлены, в основном, соединениями олигомеров стирола и алкилбензола (рис. 5).

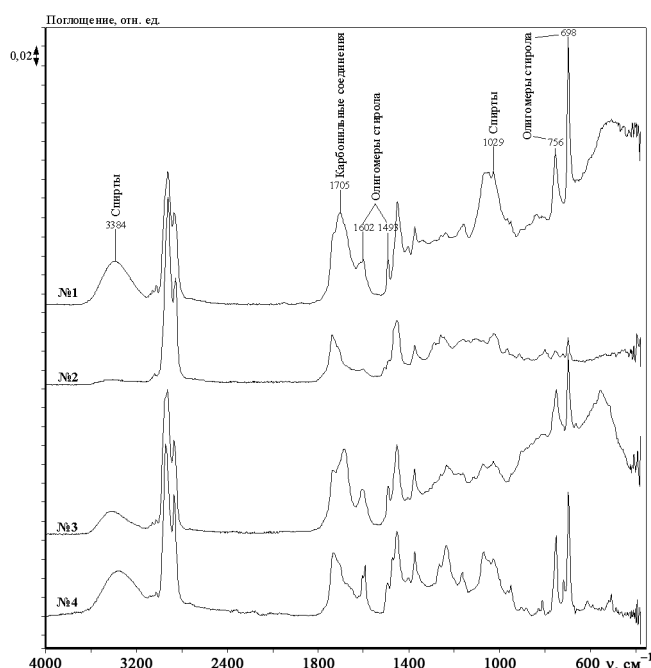


Рис. 5. ИК спектры хлороформных экстрактов катализаторов

Наибольшее количество отложений соответствует олигомерам стирола. При этом интенсивность полос поглощения в ИК спектрах, характеризующих количество отложений на поверхности катализаторов наибольшая для образцов № 1 и № 3, по сравнению, с катализаторами № 2 и № 4.

Согласно результатам лабораторных каталитических испытаний, суммарная скорость образования олигомеров коррелирует с общим количеством средних (L_2) центров Льюиса и центров Бренстеда с $\nu_{OH} = 3688 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 6). С увеличением концентрации центров Бренстеда (B_2) и Льюиса (L_2) с 23,6 до 66,7 мкмоль/г количество образующихся олигомеров увеличивается на 23,6 мкг/(г_{кат}·ч).

Скорость образования адсорбированных на поверхности носителей олигомерных соединений, обуславливающих стабильность работы катализаторов, в значительной мере определяется концентрацией (L_2) апротонных центров (по сравнению с суммарным содержанием центров Бренстеда и Льюиса). При переходе от образца № 1 к образцам № 2, № 3 и № 4 отмечается уменьшение концентрации L_2 центров Льюиса в 7,1 раз (с 27,5 до 3,9 мкмоль/г), что сопровождается снижением скорости образования поверхностных олигомеров в 9,4 раза — с 34,0 до 3,6 мкг/(г_{кат}·ч) (см. табл. 6). Однако для образцов № 1 и № 3 с одинаковым содержанием натрия (0,25 мас.%)

уменьшение концентрации льюисовых центров на 29,5 % (27,5 до 19,4 мкмоль/г) приводит к непропорциональному снижению количества адсорбированных олигомеров с 34,0 до 15,1 мкг/(г_{кат}·ч) или до 55,6 %. При этом доля олигомеров, десорбированных в жидкую фазу, для образца № 3 (67,9 %) примерно вдвое больше, чем для катализатора № 1 (37,0 %). Вероятно, непропорциональное снижение количества образующихся на поверхности олигомеров при переходе от образца № 1 к катализатору № 3 обусловлено более сильным диффузионным ограничением для образца № 1 ($\psi = 0,75$) в результате наличия клиновидных и конических пор и мезопор диаметром 5—15 нм, по сравнению, с образцом № 2 ($\psi = 0,41$). Кроме того, для образца № 1 характерна большая поверхностная концентрация апротонных центров (0,22 мкмоль/м²), в отличие от катализатора № 3 (0,10 мкмоль/м²), что в совокупности с диффузионными ограничениями обуславливает более высокую вероятность адсорбции ненасыщенных соединений с последующей олигомеризацией на поверхности носителя.

Для образцов № 2 и № 4 (см. табл. 6), с содержанием натрия 0,5 мас.% в носителях H_1 и H_2 количество образующихся олигомеров на поверхности пропорционально содержанию льюисовых центров и уменьшается от 7,9 до 3,6 мкг/(г_{кат}·ч), т.е. на 54,4 % при снижении концентрации апротонных центров с 8,8 до 3,9 мкмоль/г, т.е. на 55,7 %. При этом вклад десорбированных в жидкую фазу олигомерных соединений в общие количества образующихся продуктов уплотнения для обоих носителей примерно одинаков — 79,3 и 88,2 %. Отсутствие влияния пористой структуры на количество адсорбированных на поверхности носителей H_1 и H_2 олигомеров, вероятно, обусловлено значительным уменьшением содержания льюисовых центров на единицу площади поверхности оксида алюминия (0,06 и 0,02 мкмоль/м²) при увеличении содержания натрия до 0,5 мас.%. Снижение поверхностной концентрации льюисовых центров, обуславливает низкую вероятность адсорбции непредельных соединений на апротонных центрах с последующей их олигомеризацией.

Результаты каталитических испытаний лабораторных образцов синтезированных с использованием в качестве исходного соединения ацетилацетоната палладия приведены в табл. 6. Согласно результатам исследований [9], наиболее оптимальны для гидрирования диеновых углеводородов образцы катализаторов, синтезированные нанесением 0,5

Таблица 6

Каталитические характеристики и олигомеризующая активность образцов Pd/Al₂O₃ катализатора гидрирования пиробензина

Образец	$\Sigma N [L_2 + B_2]$, мкмоль/г	$N [L_2]$, мкмоль/г	Скорость образования, мкг/(г _{кат} ·ч), олигомеров:			ДЧ, г J ₂ /100 г в период работы	
			десорбированных в жидкую фазу, (%)	адсорбированных на поверхности катализатора, (%)	суммарная	начальный (4 ч)	конечный (60 ч)
						Диеновое число, гр. J ₂ /100 гр.	
Образцы, синтезированные с использованием носителя Н ₁ :							
№ 1	66,7	27,5	20,0 (37,0)	34,0 (63,0)	54,0	0,80	3,70
№ 2	33,0	8,8	30,2 (79,3)	7,9 (20,1)	38,1	0,63	0,90
Образцы, синтезированные с использованием носителя Н ₂ :							
№ 3	53,7	19,4	32,1 (68,0)	15,1 (32,0)	47,2	0,72	1,98
№ 4	23,5	3,9	26,8 (87,8)	3,6 (12,2)	29,4	0,68	0,73

мас.% Pd. Поэтому концентрация активного компонента в исследуемых образцах составила 0,5 мас.%. Эффективность работы катализаторов оценивалась в течение 60 ч по изменению концентрации диеновых углеводородов в продуктах реакции.

Образцы катализаторов, приготовленные с применением носителей Н₁ и Н₂, модифицированных 0,25 мас.% Na и характеризующихся высокими концентрациями льюисовых центров, наименее стабильны в реакции гидрирования диеновых соединений в составе пиробензина. У образцов на основе носителей Н₁ и Н₂ (по 0,25 мас.% Na) содержание диеновых углеводородов в гидрогенезате (по йодному числу) увеличивается в 4,6 и 2,75 раза соответственно, что свидетельствует о снижении гидрирующей активности данных образцов в результате реакций образования поверхностных олигомеров.

Наиболее стабильны среди исследованных образцов катализаторы, синтезированные с использованием носителей Н₁ и Н₂, содержащих 0,5 мас.% Na. Концентрация диеновых углеводородов в гидрогенезате образца, приготовленного на основе носителя Н₁ (0,50 мас.% Na) увеличивается за 60 ч работы только в 1,4 раза, а катализатора, синтезированного с применением носителя Н₂ (0,50 мас.% Na), остается примерно постоянной (см. табл. 6).

Заключение

С целью оптимизации химического состава катализаторов селективного гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в составе пиробен-

зина исследовано влияние кислотных и текстурных характеристик алюмоксидных носителей, модифицирования натрием на олигомеризующую активность и стабильность каталитических характеристик нанесенных на оксид алюминия Pd-катализаторов.

Установлено, что количество образующихся олигомерных соединений определяется общей концентрацией льюисовых с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль и бренстедовых с $\nu_{OH} = 3688$ см⁻¹ центров. Рост содержания данных центров на поверхности катализаторов от 23,5 до 66,7 мкмоль/г сопровождается увеличением на 24,6 мкг/(г_{кат}·ч) скорости реакции образования олигомеров.

Показано, что сильные апротонные центры с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль определяют количество адсорбированных на поверхности носителя олигомерных соединений и обуславливают межрегенерационный период работы катализаторов. Кроме того, наличие в оксиде алюминия клиновидных или конических пор и распределение порометрического объема преимущественно в диапазоне 5–15 нм определяют диффузионные ограничения и в совокупности с высокой поверхностной концентрацией апротонных центров обуславливают высокую скорость образования олигомеров и их адсорбцию на поверхности катализатора.

Определены требования к носителю катализаторов селективного гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов: высокотемпературные δ-модификации Al₂O₃, характеризующиеся низкой концентрацией сильных апротонных центров с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль и преимущественным рас-

пределением порометрического объема в области пор с $d_p > 15$ нм, отсутствием конических и клиновидных пор. Использование данного носителя для синтеза катализатора с содержанием 0,5 мас.% Pd, нанесенного из ацетилацетонатного комплекса позволяет при давлении в реакторе 4 МПа, температуре 30 °С, объемной скорости подачи сырья $2,5 \text{ ч}^{-1}$ и расходе водорода 500 мл/мин гидрировать диеновые и винилароматические углеводороды с высокой стабильной активностью (Д.Ч. = $0,68 \text{ г J}_2/100 \text{ г}$) и малым количеством образующихся продуктов уплотнения: $V = 3,6 \text{ мкг}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$.

Литература

1. Хренов Е.Г., Перминова Е.А., Фальков И.Г. // Тематический обзор ЦНИИТЭНефтехим, 1993.
2. Туркова Т.В., Кипнис М.А., Мотова О.Н. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 5. С. 15—17.
3. Bond G.C. // Appl. Catal. A: General. 1997. Vol. 149. P.3.
4. Duca D., Frusteri F., Parmalina A. et al. // Ibid. 1996. Vol. 146. P.269.
5. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001.
6. Воронова Г.А., Водянкина О.В., Белоусова В.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44, № 5. С. 713.
7. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
8. Паукштис Е.А. Инфрокрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
9. Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Егорова С.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3.
10. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 472—479.
11. Солтанов Р.И. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 2. С. 438—442.
12. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Шмелев И.Г. и др. // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 407—411.
13. Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 141—146.
14. Бусыгин В.М., Ламберов А.А., Егорова С.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 24.
15. Bartolomew C.H. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212. P. 17—60.
16. Чесноков В.В., Паукштис Е.А., Буянов Р.А. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. С. 649—654.
17. Прокудина Н.А., Чесноков В.В., Паукштис Е.А. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 4. С. 949—953.

5-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ – 2010» (6–9 апреля 2010 г., Минск, Республика Беларусь)

Международная научная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения» проводится с 2004 г. в Минске раз в два года. Ее организаторы — Научно-исследовательский институт физико-химических проблем (НИИ ФХП БГУ) и химический факультет Белорусского государственного университета (БГУ).

Конференция посвящена памяти выдающегося ученого и педагога — академика НАН Беларуси Вадима Васильевича Свиридова (1931–2002 гг), организовавшего и в течение многих лет возглавлявшего НИИ ФХП БГУ. Он, являясь также заведующим

кафедрой неорганической химии химического факультета БГУ, создал крупнейшую научную школу химии твердого тела, фотохимии, гетерогенного катализа, синтетической неорганической химии и нанохимии, внес большой вклад в становление химической науки и развитие высшего образования в Республике Беларусь. В настоящее время ученики В.В. Свиридова, продолжая его тематику, ведут исследования в новых направлениях (нано-, электро- и фотоэлектрохимия, биокатализаторы, химия комплексных соединений и т.д.)

Тематика конференций «Свиридовские чтения»