

УДК 547.313 + 661.7 : 678.6 +
+ 66.094.18

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

© 2010 г. А.А. Ламберов¹,
И.Р. Ильясов¹,
И.Ф. Халилов²,
А.Ш. Бикмурзин²,
В.М. Шатилов²,
И.Ф. Назмиева², А.И. Ласкин¹

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
Ксиол.....	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 катализитические системы [2], характеризующиеся однако существенным недостатком — быстрой дезактивацией вследствие побочных катализитических 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, обусловливая 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 кислотности 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.Lamberov@ksu.ru.

Ильясов И.Р. – аспирант Казанского (приволжского) федерального университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18). Тел./факс: (+7 8432) 231-53-46, e-mail: ilildar@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: bikmурзина@nknh.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@nknh.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 Pd/Al₂O₃ катализаторов. При синтезе Pd/Al₂O₃-катализаторов в качестве носителей H₁ и H₂ 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 влагопоглощении 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 [Pd(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 см³, используя БТК-фракцию производства завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим», при 4,0 МПа, 30–50 °C, объемной скорости подачи сырья 2,5 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 нм². Плотность азота в нормальном жидкоком состоянии — 0,808 г/см³. Точность измерения $S_{\text{уд}}$ составляла ± 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 мПа). Порометрический объем и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Барретта–Джойнера–Хайленда [7]. Точность измерения ± 13 %.

РФА проводился на дифрактометре ДРОН-2 с монохромным фильтром при длинноволновом излучении CuK_α. Диапазон углов записи 2θ = 5–95 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 7–17 мг/см³, прокаливали в ИК кювете 1 ч при 250 °C в вакууме до остаточного давления (10^{–4}–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 (0,1–10)·133 Па.

Концентрацию льюисовых кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного CO с использованием коэффициентов интегрального поглощения $A_0 = 0,13$ ($\nu_{\text{CO}} = 2130$) [8]. Силу льюисовых кислотных центров характеризовали теплотой адсорбции CO, которую определяли корреляционным уравнением $Q_C = 10,5 + 0,5 (\nu_{\text{CO}} - 2130)$, где $\nu_{\text{CO},i}$ — 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 – 3796 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 модификации 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], δ-Al₂O₃ 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) — H₁ и H₂, полученных изотермической обработкой при 900 °C экструдатов промышленного

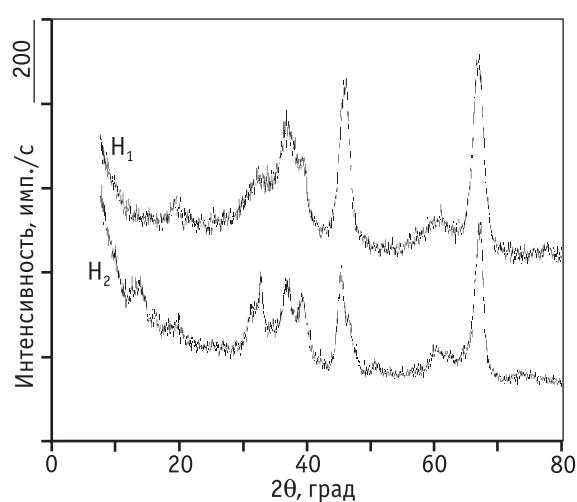


Рис. 1. Дифрактограммы алюмооксидных носителей H_1 и H_2

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 оксидах, открытых со всех сторон. Петля гистерезиса уширивается 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 микропристой 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.

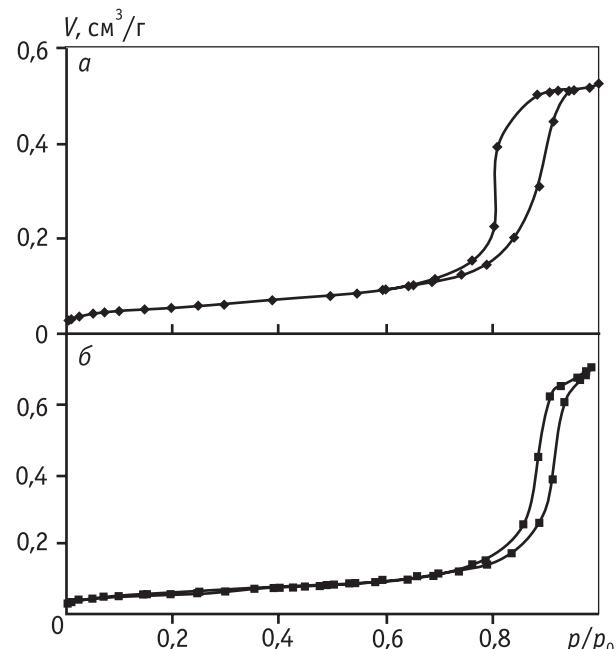


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота носителей H_1 (а), H_2 (б)

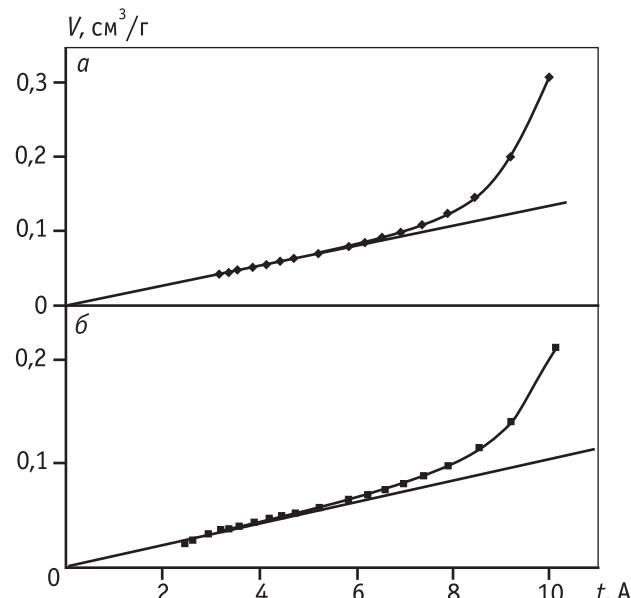


Рис. 3. t -графики носителей H_1 (а), H_2 (б)

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

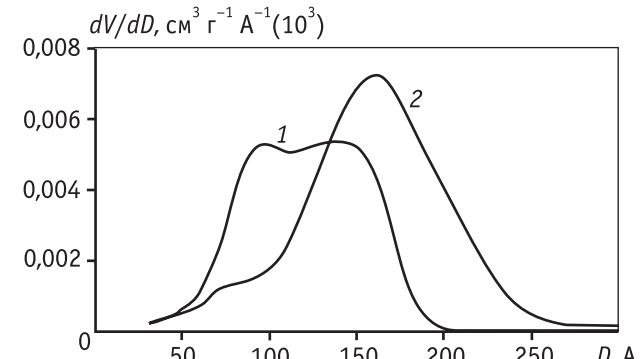


Рис. 4. Порограммы алюмооксидных образцов носителей H₁ (1), H₂ (2)

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 бульшим вкладом пор диаметром 5–15 нм в общий порометрический объем.

Таблица 3
Расчетные значения модуля Тиле (ψ)

Образец	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$	$\phi_{\text{св}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	$D_{\text{эф}} \cdot (10^{-3}), \text{м}^2/\text{ч}$	$u_S \cdot 10^{-5}, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	ψ
№ 1	0,53	124	16,45	0,3498		1,84	0,75
№ 2					8,98	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; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; $D_{\text{ср}}$ – средний диаметр пор; $\phi_{\text{св}}$ – пористость – доля объема пористого тела, приходящиеся на поры (относительный свободный объем); $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии; u_S – удельная катализитическая активность

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

Тип центра	$v_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	РА, кДж/моль	$\text{№ 1} [0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_1(0,25 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 2} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_1(0,5 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 3} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_2(0,25 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 3} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_2(0,5 \% \text{ Na})]$
			N, мкмоль/г (%)			
$\text{Б}_1 [\text{Al}_5(-\text{OH}-)\text{Al}_4]$	3663	1380-1440	24 (10,4)	14 (10,2)	14 (9,0)	9 (8,7)
$\text{Б}_2 [\text{Al}_6(-\text{OH}-)\text{Al}_4]$	3688	1380	45 (19,6)	29 (21,2)	29 (18,7)	25 (24,3)
$\text{Б}_3 [\text{Al}_6(-\text{OH}-)\text{Al}_5]$	3710	1410	23 (10,0)	19 (13,9)	13 (8,4)	8 (7,8)
$\text{Б}_4 [\text{Al}_6(-\text{OH}-)\text{Al}_6]$	3736	1440	78 (33,9)	40 (29,2)	64 (41,3)	38 (36,9)
$\text{Б}_5 [\text{Al}_6\text{OH}]$	3759	1550-1590	37 (16,1)	18 (13,1)	23 (14,8)	14 (13,6)
$\text{Б}_6 [\text{Al}_4\text{OH}]$	3787	1490	23 (10,0)	17 (12,4)	12 (7,7)	9 (8,7)
$\Sigma N, \text{мкмоль/г; мкмоль/м}^2$			230; 2,23	137; 1,27	192; 1,02	103; 0,61
Концентрация центров Бренстеда по ИК спектрам OH-групп:						
$\Sigma N [\text{Б}_1 + \text{Б}_2 + \text{Б}_3 + \text{Б}_4], \text{мкмоль/г; мкмоль/м}^2$			170; 1,37	102; 0,82	120; 0,64	80; 0,43
Концентрация центров Бренстеда по ИК спектрам адсорбции CO ($v_{\text{CO}} = 2157-2159 \text{ см}^{-1}$):						
$\Sigma N, \text{мкмоль/г; мкмоль/м}^2$			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 – энталпия реакции отрыва протона от кислотного остатка; $\text{Al}_6, \text{Al}_5, \text{Al}_4$ – окта-, пента- и тетраэдрически координированные атомы Al соответственно; концентрация бренстедовых кислотных центров при частоте валентных колебаний комплексов $\text{Al}-\text{OH}\dots\text{CO}$, $v_{\text{CO}} = 2157-2159 \text{ см}^{-1}$.

Кислотность катализаторов, приготовленных на основе модифицированных носителей H_1 и H_2 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 энталпией реакции отрыва протона $\text{PA} = 1380 \pm 1440 \text{ кДж/моль}$ [8–15]. Данные центры определяются протонами мостиковых OH-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 натрием носителей H_1 и H_2 , характеризуются разной концентрацией кислотных центров Бренстеда

Таблица 5

Льюисовы кислотные центры экспериментальных образцов катализатора

Тип центров	ν_{CO} , см ⁻¹	Q_{CO} , кДж/моль	$\text{№ 1} [0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_1(0,25 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 2} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_1(0,5 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 3} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_2(0,25 \% \text{ Na})]$	$\text{№ 4} (0,5 \% \text{ Pd}/\text{H}_2(0,5 \% \text{ Na})]$
			N_{CO} , 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)
ΣN_{CO} , мкмоль/г; 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:						
$\Sigma N_{\text{CO}} [L_2]$, мкмоль/г; 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 H_1 и H_2 . 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 $\nu_{\text{OH}} = 2152 \pm 2162 \text{ см}^{-1}$, 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 CO сопоставимо с концентрацией бренстедовых центров при $\nu_{\text{OH}} = 3688 \text{ см}^{-1}$ ($\text{PA} = 1380 \text{ кДж/моль}$).

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

Льюисову кислотность катализаторов характеризовали по ИК спектрам адсорбированного CO. Для образцов катализатора идентифицируются полосы поглощения в диапазонах ν_{CO} , 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 OH-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 H_2 – 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 моноксида 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).

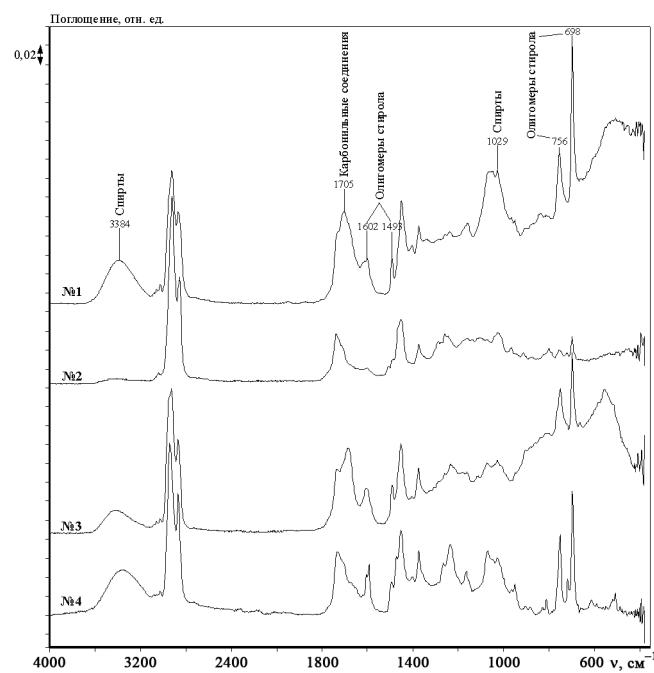


Рис. 5. ИК спектры хлороформенных экстрактов катализаторов

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 катализических испытаний, суммарная скорость образования олигомеров коррелирует с общим количеством средних (L_2) центров Льюиса и центров Бренстеда с $v_{\text{ОН}} = 3688 \text{ см}^{-1}$ (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 Н₁ и Н₂ 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 Н₁ и Н₂ 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 катализических испытаний лабораторных образцов синтезированных с использованием в качестве исходного соединения ацетил-ацетоната 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)
Образцы, синтезированные с использованием носителя H 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 H 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 H₁ и H₂, 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 H₁ и H₂ (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 H₁ и H₂, содержащих 0,5 мас.% Na. Концентрация диеновых углеводородов в гидрогенезате образца, приготовленного на основе носителя H₁ (0,50 мас.% Na) увеличивается за 60 ч работы только в 1,4 раза, а катализатора, синтезированного с применением носителя H₂ (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, модификации 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 $v_{OH} = 3688 \text{ см}^{-1}$ 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 $d_{\text{п}} > 15$ 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 ч⁻¹ и расходе водорода 500 мл/мин гидрировать диеновые и винилароматические углеводороды с высокой стабильной активностью (Д.Ч. = 0,68 г J₂/100 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. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-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., Лиакумович 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 (1931–2002гг), 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 иnanoхимии, 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 (nano-, электро- и фотоэлектрохимия, биокатализаторы, химия комплексных соединений и т.д.)

Тематика конференций «Свиридовские чтения»