

УДК 541.128.3 : 542.952.1 :
: 547.214.452'183

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА БОРА НА СТРУКТУРУ И АКТИВНОСТЬ АЛЮМОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-БУТИЛЕНОВ

© 2010 г. **А.А. Ламберов**¹,
Е.Ю. Ситникова¹,
Р.Р. Гильмуллин²,
Н.А. Сидоров¹

¹ Казанский государственный университет

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Изобутилен имеет важное промышленное значение, являясь мономером в производстве синтетических каучуков, а также исходным сырьем для производства метил- и этил-трет-бутилового эфиров, применяемых в качестве добавок для повышения октанового числа моторных топлив.

В ОАО «Нижнекамскнефтехим» для получения изобутилена используется процесс скелетной изомеризации *n*-бутиленов, осуществляемый на алюмооксидном катализаторе «Al-3945E» фирмы «BASF». Катализатор работает 92–96 ч, затем его регенерируют водяным паром и окислительным выжигом при 450–560 °С, после двух лет эксплуатации он выгружается в связи с необратимым снижением активности от 32 до 26 %, что сопровождается рекристаллизацией катализатора (размеры кристаллов увеличиваются от 5,6 до 7,0 нм по грани [400] и с 5,7 до 8,4 нм по грани [440]), изменением пористой структуры из бимодальной с максимумами доли пор в области диаметров 6 и 12 нм в мономодальную с максимумом доли пор в области диаметров около 19 нм,

уменьшением удельной поверхности вдвое (от 230 до 115 м²/г), и приводит к изменению концентрации кислотно-основных центров катализатора [1–3].

Ранее [3] нами были изложены требования к фазовому составу и пористой структуре катализатора процесса скелетной изомеризации *n*-бутиленов для обеспечения его стабильной активности в условиях промышленной эксплуатации в ОАО «Нижнекамскнефтехим». В работе [4] дан обзор использования добавок 0,5–10,0 мас.% оксидов кремния, бора, бериллия, магния и др. для стабилизации дисперсной структуры оксида алюминия γ -Al₂O₃. При этом оксид бора только упоминается, стабилизирующее действие его не описано. Влияние добавки В₂O₃ только на каталитическую активность на γ -Al₂O₃ при скелетной изомеризации *n*-бутиленов исследовано в [5]. Авторами статьи предпринята попытка исследовать влияние добавки В₂O₃ на кристаллическую и пористую структуру с целью их стабилизации, на кислотно-основные свойства и на каталитическую активность γ -Al₂O₃ в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов.

Работа включала:

1. Выбор образца Al₂O₃ для последующего промотирования, исследование изменений кристаллической, пористой структуры, кислотно-основных свойств и активности непрототированного Al₂O₃ в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов в течение 200 ч;

2. Исследование влияние способа внесения добавки В₂O₃ на кристаллическую, пористую структуру, кислотно-основные свойства и активность оксида алюминия в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов;

Ламберов А.А. – докт. техн. наук, проф. кафедры физической химии Химического института Казанского государственного университета (420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18). Тел./факс: (843) 231-53-46. E-mail: Alexander.Lamberov@ksu.ru, lamberov@list.ru.

Ситникова Е.Ю. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же кафедры. Тел./факс: (843) 231-53-46. E-mail: esitniko@rambler.ru.

Гильмуллин Р.Р. – канд. хим. наук, начальник лаборатории дегидрирования углеводородов научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, г. Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (8555) 37-51-76. E-mail: rgilmullin@mail.ru.

Сидоров Н.А. – инженер кафедры физической химии Химического института Казанского государственного университета. Тел./факс: (843) 231-53-46. E-mail: sidorov_n_a@mail.ru.

3. Исследование изменений кристаллической, пористой структуры, кислотно-основных свойств и активности промотированных алюмоксидных образцов в ходе 200-ч скелетной изомеризации *n*-бутиленов.

Предварительными 200-ч испытаниями было установлено снижение активности непромотированного катализатора приблизительно на 10 % и, как показали дальнейшие исследования, изменение структуры оксида алюминия было аналогично промышленному катализатору. Поэтому исследования выполнялись в течение 200 ч.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались образцы:

№ 1 — непромотированный Al_2O_3 , полученный из гидроксида алюминия псевдобемитной структуры нитратного переосаждения;

№ 1' — образец № 1, отработавший 200 ч в процессе скелетной изомерии *n*-бутиленов с последующей 4-ч регенерацией при 560 °С;

№ 2 — Al_2O_3 , полученный по той же технологии, что и образец № 1 с внесением 2,5 мас.% борной кислоты (из расчета по B_2O_3) на стадии замеса при формировании гидроксида алюминия;

№ 3 — Al_2O_3 , полученный пропиткой образца № 1 раствором H_3BO_3 (2,5 мас.% из расчета на B_2O_3) по влагопоглощению;

№ 2', № 3' — образцы № 2 и 3 соответственно, отработавшие 200 ч в ходе скелетной изомеризации *n*-бутиленов, с проведением 4-ч регенерации при 560 °С после 100 и 200 ч испытаний.

Эффективность регенерации (полноту удаления образовавшихся продуктов олигомеризации из катализатора) оценивали по содержанию CO_2 в отходящем газе.

Каталитическую активность образцов при скелетной изомеризации *n*-бутиленов определяли в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме при объеме загруженного катализатора 30 см³, 540 °С, объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹, соотношении сырья: пар = 1 : 4, оценивали величиной конверсии, мас.%, по *n*-бутиленам:

$$K = 100 \frac{\Sigma(n-C_4H_8)_{\text{сырье}} - \Sigma(n-C_4H_8)_{\text{к.г.}}}{\Sigma(n-C_4H_8)_{\text{сырье}}},$$

где $\Sigma(n-C_4H_8)_{\text{сырье}}$ и $\Sigma(n-C_4H_8)_{\text{к.г.}}$ — содержания, соответственно, *n*-бутиленов в сырьевом потоке и в контактном газе.

Состав сырьевой фракции и контактного газа определяли хроматографом «Кристалл-люкс 4000». Суточные (24-ч) каталитические испытания проводили при непрерывной работе катализатора, пробы контактного газа для хроматографического анализа отбирали через каждые 2 ч.

Текстурные характеристики (удельную поверхность, объем пор, распределение объемов пор по диаметрам) определяли на установке «ASAP-2400» фирмы «Micromeritics». Измерения изотермы адсорбции азота фиксировали при -196 °С, дегазацию (до 10⁻⁴ мм рт. ст.) — при 500 °С.

Кристаллическую структуру образцов исследовали РФА с использованием дифрактометра «ДРОН-2» на $CuK\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Качественный фазовый состав определяли сравнением полученных дифрактограмм с эталонными известных фаз оксида алюминия [6]. Размер области когерентного рассеяния оценивали с использованием полученного массива данных по формуле Шеррера—Селякова в соответствии с методикой [7].

Тип и концентрацию кислотных центров исследованных образцов определяли методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака в соответствии с [8, 9].

Содержание бора определяли методом эмиссионно-спектрального анализа, используя «Полихроматор ДФС-462». Содержание углерода определяли по методике ASTM прибором «Horiba EMIА-50» с детектором по теплопроводности.

Обсуждение результатов

Было отмечено [3], что эффективный катализатор скелетной изомеризации *n*-бутиленов — $\gamma-Al_2O_3$ с преобладающей долей мезопор диаметрами 3—10 нм, содержанием, мас.%, примесей не более: 0,015Na и 0,025Fe.

В качестве исходного непромотированного образца был выбран Al_2O_3 , полученный из гидроксида алюминия псевдобемитной структуры нитратного непрерывного переосаждения (образец № 1), который по кристаллической структуре, пористости и химическому составу удовлетворяет всем требованиям.

Как видно из результатов длительных испытаний каталитической активности образца № 1 в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов (рис. 1, табл. 1) конверсия в течение первых 130 ч составляет

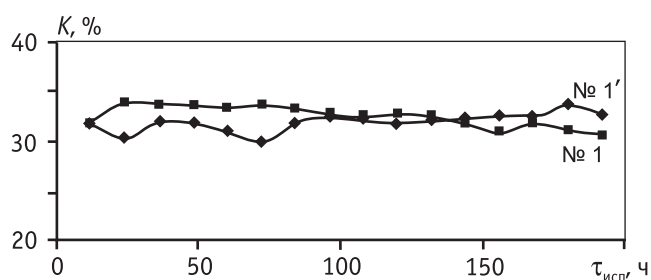


Рис. 1. Конверсия образцов № 1 и № 1' в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов

в среднем около 33 %, и снижается до 30,4 % в последующие 70 ч.

Испытания активности образца № 1' показали, что средняя величина конверсии по *n*-бутиленам в первые 130 ч испытаний составляет 31,5 %, не достигая первоначального значения (33 % для образца № 1 за первые 130 ч). Наблюдаемое снижение активности не может быть обусловлено блокированием кислотных центров, ответственных за изомеризацию, углеродными отложениями; содержание углерода в образце № 1' после регенерации — 0,06 мас.% (см. табл. 1) связано, по-видимому, с изменением их количества вследствие изменения пористой структуры

катализатора в гидротермальных условиях эксплуатации.

Исследование кристаллической структуры образцов № 1 и 1' показало, что они представляют γ -Al₂O₃; размер кристаллитов, оцениваемый величиной ОКР, рассчитанной по граням кристалла [400] ($d/n = 197,7$ пм) и [440] ($d/n = 139,8$ пм), для образца № 1 составляет соответственно 5,3 и 5,6 нм (табл. 2), для образца № 1' — 6,9 и 7,3 нм (~ на 30 % больше, чем для образца № 1). Увеличение размера кристаллитов для образца № 1 в процессе эксплуатации вызывает трансформацию его бимодальной пористой структуры с максимумами в области диаметров 5 и 9 нм (рис. 2) в мономодальную с максимумом объема пор в области диаметров около 16 нм, что сопровождается снижением объема конических пор с 12 до 8 см³/мг и уменьшением $S_{уд}$ с 244 до 146 м²/г (см. табл. 2).

Результаты определения типа и количества кислотных центров в образцах методом ТПД аммиака приведены в табл. 3 и, в частности, на рис. 3. Анализ полученных данных показал, что для образца № 1 в соответствии с приведенной в работах [10–13] интерпретацией максимальное число центров приходится на долю кислотных центров средней силы

Таблица 1

Состав, мас.%, сырья (числитель) и контактного газа (знаменатель) по результатам 200-ч изомеризации *n*-бутиленов при 540 °С

Компонент	Номер образца					
	№ 1	№ 1'	№ 2	№ 2'	№ 3	№ 3'
ΣC_2-C_3	0,21/3,82	0,22/3,52	-/5,32	1,07/5,81	0,70/4,90	0,06/4,41
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,67/1,80	1,49/1,59	0,22/0,25	0,87/1,12	0,87/1,02	0,67/0,73
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	9,86/9,78	12,70/12,99	12,90/12,70	13,37/13,73	13,85/13,55	14,93/13,50
α -C ₄ H ₈	36,39/18,54	27,15/19,17	24,33/18,27	33,54/17,55	31,64/16,13	29,06/16,33
<i>i</i> -C ₄ H ₈	0,90/25,31	0,47/24,12	2,05/23,74	2,21/23,31	2,26/27,20	2,20/27,71
<i>trans</i> - β -C ₄ H ₈	30,53/22,97	34,28/22,30	33,41/21,57	29,32/21,28	29,17/19,95	30,19/21,43
<i>z</i> <i>is</i> - β -C ₄ H ₈	20,34/17,02	23,56/16,42	26,12/17,12	19,35/16,26	21,14/15,97	22,39/14,76
ΣC_5+	0,09/0,76	0,13/0,49	0,97/1,03	0,27/0,94	0,37/1,24	0,50/1,13
Σn -C ₄ H ₈	87,26/58,53	84,99/57,89	83,86/56,96	82,21/55,09	81,95/52,05	81,64/52,52
Конверсия, %	32,9	31,8	32,1	33,2	36,5	35,7
C* в катализаторе, мас.%	0,08	0,26 (до) 0,06 (после)	0,03	3,43 (до) 0,06 (после)	0,04	1,50 (до) 0,02 (после)

* Обозначения (до), (после) – соответственно до, после регенерации катализатора.

Таблица 2
Характеристики структуры исследованных образцов

Образец	Размер ОКР, нм		$S_{удr}$, м ² /г	$V_{порr}$, см ³ /г	$V_{к.порr}$, см ³ /мг	$D_{порr}$ нм, соответствующий максимумам на кривой распределения объемов пор по диаметрам
	[400]	[440]				
№ 1	5,3	5,6	244	0,73	11,8	5,3 ; 9,0
№ 1'	6,9	7,3	146	0,70	7,8	15,8
№ 2	5,0	5,6	192	0,70	–	5,2; 9,0
№ 2'	5,5	5,7	190	0,70	–	5,1; 9,1
№ 3	5,7	6,2	238	0,72	11,0	5,1; 9,1
№ 3'	5,9	7,4	165	0,70	7,5	7,0; 13,2

Таблица 3
Кислотные характеристики, мкмоль/(г·мкмоль/м²), исследованных образцов

Образец	Слабые центры ($E_{дес} < 120$ кДж/моль)		Центры средней силы ($E_{дес} = 120 \div 160$ кДж/моль)		Сильные центры ($E_{дес} > 160$ кДж/моль)		Общая концентрация центров	
№ 1	26,7	(0,11)	70,8	(0,29)	14,5	(0,06)	112,0	(0,46)
№ 1'	30,2	(0,21)	41,0	(0,27)	–	(–)	71,2	(0,48)
№ 2	51,1	(0,26)	60,8	(0,30)	23,1	(0,12)	135,0	(0,68)
№ 2'	61,6	(0,32)	62,6	(0,33)	14,0	(0,07)	138,2	(0,72)
№ 3	64,8	(0,27)	83,9	(0,35)	20,8	(0,09)	169,5	(0,71)
№ 3'	44,5	(0,27)	50,9	(0,31)	8,5	(0,05)	103,9	(0,63)

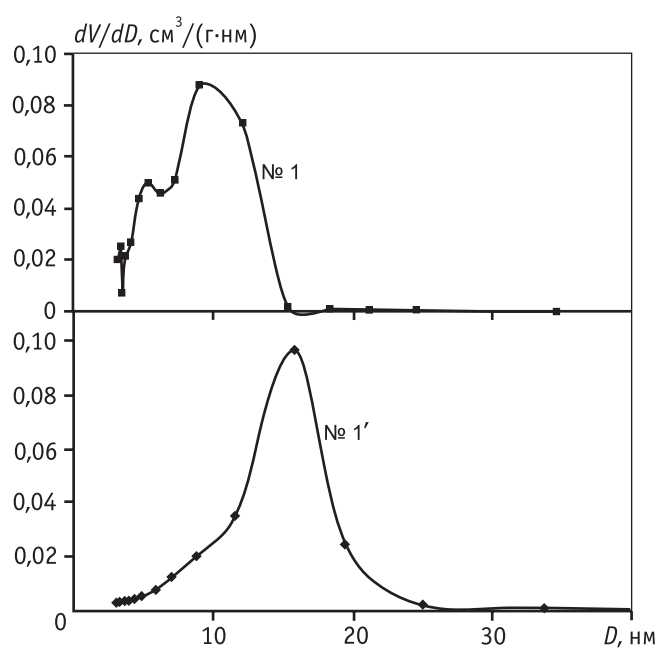


Рис. 2. Кривые распределения объемов пор по диаметрам для образцов № 1 и № 1'

с $E_{дес} = 120 \div 160$ кДж/моль. Для образца № 1' общая концентрация кислотных центров практически не меняется, при этом отмечается уменьшение концентрации сильных и средних кислотных центров с $E_{дес} > 120$ кДж/моль. Наблюдаемые изменения кислотного спектра катализатора сопровождаются снижением его активности после регенерации (см. рис. 1), что свидетельствует о преимущественном ходе процесса на сильных и средних кислотных центрах и согласуется с данными [3, 14].

На основании полученных результатов можно предположить, что главная причина снижения активности алюмоксидного катализатора при скелетной изомеризации *n*-бутиленов — снижение поверхностной концентрации кислотных центров вследствие увеличения размеров первичных частиц и уменьшения удельной поверхности катализатора.

Уже отмечалось: одна из эффективных добавок, стабилизирующих структуру алюмоксидных катализаторов, — B_2O_3 [4], в связи с чем образец № 1 был

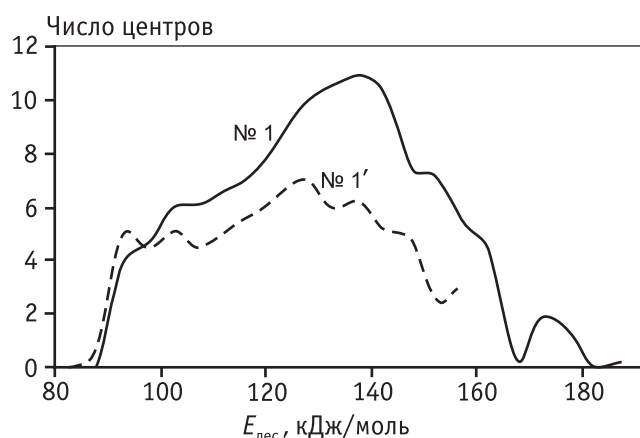


Рис. 3. Кривые распределения кислотных центров по энергиям десорбции аммиака для образцов № 1 и № 1'

промотирован V_2O_3 внесением его в виде H_3BO_3 на стадии формования гидроксида алюминия (образец № 2) и пропиткой Al_2O_3 раствором H_3BO_3 по влагопоглощению (образец № 3), при этом содержание V_2O_3 составило соответственно 2,55 и 2,67 мас. %.

Количество добавки V_2O_3 определяли на основании того, что ее внесение в состав Al_2O_3 не должно приводить к снижению его каталитической активности в ходе скелетной изомеризации *n*-бутиленов. Из зависимости конверсии *n*-бутиленов (*K*) при 540 °С в течение 24 ч от содержания V_2O_3 , внесенного пропиткой:

V_2O_3 , мас. %	—	0,5	1,0	2,0	2,5	5,5
<i>K</i> , %	30	31	31	30	33	30

следует, что в представленном ряду активность максимальна при содержании в образце 2,5 мас. % V_2O_3 .

Для проверки стабилизирующего действия V_2O_3 на структуру Al_2O_3 образцы № 2 и № 3 были подвергнуты эксплуатации в гидротермальных условиях скелетной изомеризации *n*-бутиленов, после чего комплексно исследовали состав, кристаллическую и пористую структуры исходных образцов № 2 и № 3 и соответствующих отработанных образцов № 2' и № 3' (см. табл. 2), которые показали, что после введения в катализатор V_2O_3 структура образца № 3 практически не меняется, а в образце № 2 отмечается исчезновение конических пор и, как следствие, снижение $S_{уд}$, вероятно, вследствие того, что при внесении V_2O_3 в виде H_3BO_3 в замес не достигается равномерного смешения и ее полного взаимодействия с гидроксидом алюминия; часть непрореагировавшей кислоты при прокаливании в процессе

получения Al_2O_3 плавится, «закупоривая», в первую очередь, наиболее тонкие, диаметром менее 10 нм мезопоры и снижая $S_{уд}$, что согласуется с данными [15, 16].

Результаты исследования кристаллической и пористой структуры образцов № 2' и № 3' (рис. 4, см. табл. 2) свидетельствуют, что стабилизация структуры Al_2O_3 обеспечивается при внесении H_3BO_3 на стадии замеса с гидроксидом алюминия: в образце № 2', по сравнению с образцом № 2, размеры ОКР не меняются, пористая структура остается бимодальной с максимумами в тех же областях диаметров пор — 5,1 и 9,1 нм (см. рис. 4), тогда как в образце № 3' размеры ОКР увеличиваются по сравнению с образцом № 3, в среднем в 1,1 раза, что приводит к смещению максимумов пор в область больших диаметров — 7,0 и 11,0-15,5 нм и к снижению $S_{уд}$ на 30 % — до 165 м²/г. По-видимому, внесение V_2O_3 в виде H_3BO_3 на стадии замеса с гидроксидом алюминия обеспечивает большую степень их взаимодействия и стабилизацию V_2O_3 в структуре Al_2O_3 по сравнению со способом пропитки Al_2O_3 раствором H_3BO_3 по влагопоглощению, что согласуется с утверждениями авторов [15]. Это подтверждается результатами определения содержания V_2O_3 в составе отработанных образцов: в образце № 2' содержание V_2O_3 составляет 2,48 мас. % (изменение в пределах погрешности ме-

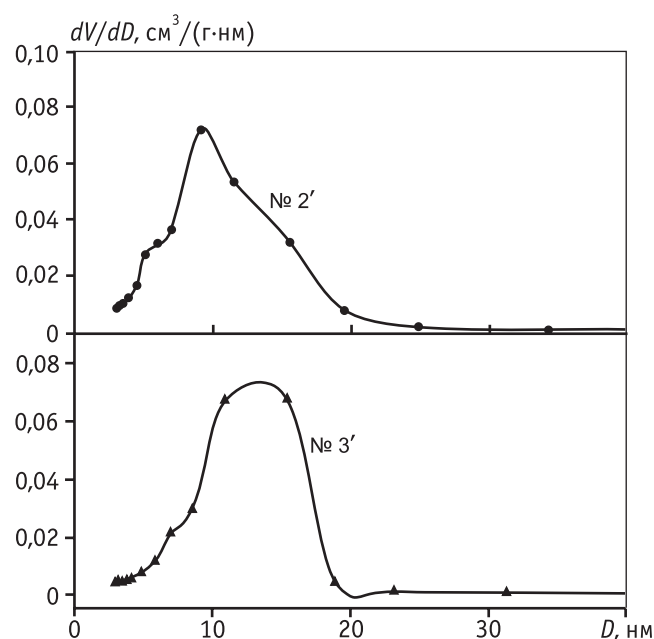


Рис. 4. Кривые распределения объемов пор по диаметрам для образцов № 2' и № 3'

года — 0,1 мас.%), тогда как в образце № 3' снижается на 30 % и составляет 1,94 мас.%.

Таким образом, на основании исследований структуры свежих и отработанных борсодержащих образцов Al_2O_3 можно сделать заключение о стабилизирующем влиянии B_2O_3 , а также предположить, что образцы № 2 и № 3 должны демонстрировать стабильную каталитическую активность при скелетной изомеризации *n*-бутиленов. Результаты длительных испытаний данных образцов в ходе скелетной изомеризации *n*-бутиленов (рис. 5) показали, что конверсия в образце № 2 в первые 24 ч чуть ниже чем в образце № 1, — около 32,0 %, а в последние 80 ч она понижается до 12,5 %. В образце № 3 конверсия в первые 48 ч в среднем составляет около 36,5 %, что примерно на 10 отн.% выше чем в образце № 1, в последние 60 ч она уменьшается до 23,3 %.

Анализ состава сырья и контактного газа (см. табл. 1) показал, что образец № 2 обладает большей крекирующей активностью по сравнению с образцом № 3: в составе контактного газа образца № 2 отмечается появление углеводородов C_2-C_3 в количестве 5,32 мас.%, тогда как для образца № 3 их содержание увеличивается на 4,2 мас.%. Содержание углерода в образцах № 2 и № 3, отобранных без регенерации после эксплуатации в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов, 3,43 и 1,5 мас.% соответственно (см. табл. 1) свидетельствует об их закоксованности, причем образца № 2 в большей степени.

Возможная причина снижения каталитической активности образцов № 2 и № 3 — сильные кислотные центры, участвующие в побочных процессах

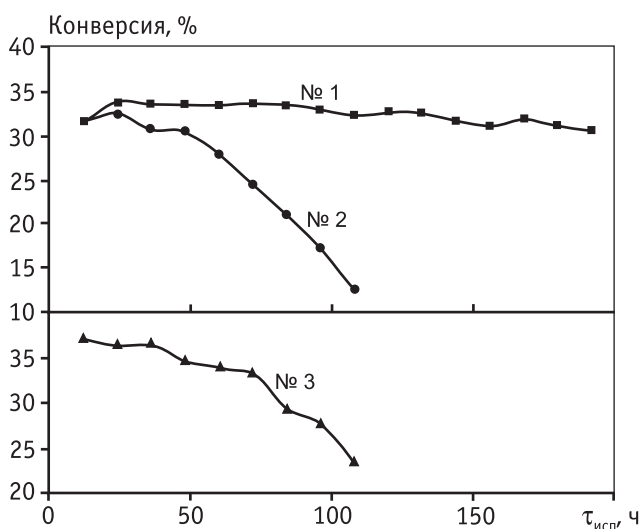


Рис. 5. Конверсия образцов № 1–№ 3 в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов

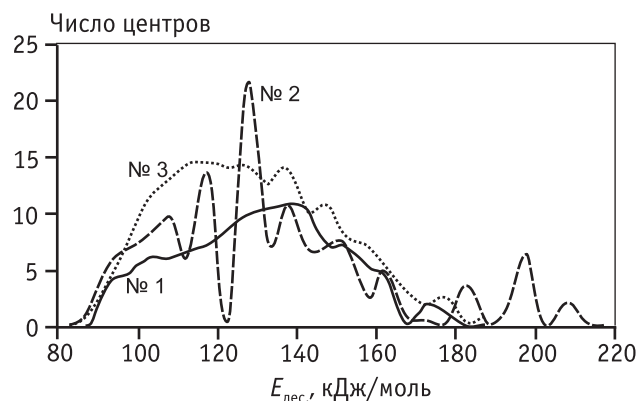


Рис. 6. Кривые распределения кислотных центров по энергиям десорбции аммиака для образцов № 1–№ 3

крекинга и олигомеризации. Анализ результатов исследования кислотных свойств образцов № 2 и № 3 методом ТПД аммиака (рис. 6, см. табл. 3) показал, что для них характерен другой спектр кислотности, чем для образца № 1: в обоих образцах отмечается увеличение общей кислотности приблизительно в 1,5 раза, при этом в образце № 2 отмечается более значительное возрастание концентрации сильных кислотных центров с $E_{дес} > 160$ кДж/моль, а в образце № 3 — кислотных центров средней силы.

По сопоставлению данных табл. 1 и 3 можно предположить, что каталитическая активность образца № 3, бóльшая, чем образцов № 1 и № 2, обусловлена более высокой концентрацией кислотных центров средней силы, а максимальная крекирующая способность образца № 2 — значительным количеством сильных кислотных центров, которые, как известно [10, 17], ответственны за побочные процессы крекинга и олигомеризации углеводородов. При внесении H_3BO_3 на стадии формирования с гидроксидом алюминия они более эффективно взаимодействуют с встраиванием B_2O_3 в структуру Al_2O_3 , сопровождающимся появлением большего числа сильных кислотных центров, чем при пропитке Al_2O_3 раствором H_3BO_3 , что согласуется с [15, 18].

Определение активности образцов № 2' и № 3' после регенерации, показало, что средняя величина конверсии по *n*-бутиленам в образце № 2' в начальные 12 ч составляет приблизительно 33,0 %, а затем быстро снижается, как и в образце № 2. В образце № 3' после регенерации конверсия по *n*-бутиленам в течение 48 ч снижается по сравнению с образцом № 3: с 36,7 до 35,5 %, и в оставшееся время испыта-

ний наблюдается ее дальнейшее снижение, но менее значительное, чем в образце № 3.

Содержание углерода в образцах № 2' и № 3' (см. табл. 1) в пределах погрешности метода свидетельствует о полном выгорании продуктов олигомеризации из образцов в процессе их регенерации.

Исследование кислотности показало (рис. 7, см. табл. 3), что после регенерации в образце № 2' концентрация кислотных центров средней силы, ответственных за скелетную изомеризацию *n*-бутиленов, незначительно увеличивается; это, по-видимому, обуславливает величину конверсии по *n*-бутиленам для образца № 2' после регенерации на уровне образца № 2. В образце № 3' после регенерации отмечается уменьшение концентрации средних кислотных центров (см. табл. 3), что, по-видимому, приводит к снижению конверсии по *n*-бутиленам по сравнению со свежим образцом № 3.

При сопоставлении данных табл. 2 и 3 можно заключить, что восстановление кислотного спектра поверхности образца № 2' после регенерации обусловлено постоянством его структуры (см. рис. 4) за счет стабилизирующей добавки V_2O_3 практически

в таком же количестве (2,48 мас.%), как и в свежем образце № 3 (2,55 мас.%).

Снижение кислотности образца № 3' происходит вследствие трансформации его структуры (см. рис. 4), обусловленной неэффективным закреплением V_2O_3 в составе Al_2O_3 и его уносом в ходе испытаний при изомеризации: в образце № 2' содержание V_2O_3 составляет 2,67 мас.%, в образце № 3' оно снижается до 1,94 мас.%.

Заключение

На основании проведенного исследования влияния содержания и способа внесения оксида бора на структуру и активность оксида алюминия в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов было установлено:

1. Внесение 2,5 мас.% V_2O_3 в виде H_3BO_3 в Al_2O_3 на стадии замеса при формировании гидроксида алюминия обеспечивает сохранение исходных параметров его кристаллической структуры (размеров кристаллитов) и текстуры (характера распределения объемов пор по диаметрам, удельной поверхности) в ходе 200 ч испытаний при скелетной изомеризации *n*-бутиленов. Для оценки сохранения стабильности структуры борсодержащего алюмоксидного катализатора в ходе двухгодичной эксплуатации необходимы испытания в промышленных условиях;

2. При внесении 2,5 мас.% V_2O_3 в виде H_3BO_3 в Al_2O_3 на стадии замеса при формировании гидроксида алюминия наблюдается удвоение концентрации сильных кислотных центров, что приводит к снижению (~ на 60 %) активности борсодержащего алюмоксидного катализатора вследствие крекинга и олигомеризации уже в первые 100 ч в ходе скелетной изомеризации *n*-бутиленов.

Работа будет продолжена для определения оптимального содержания V_2O_3 , исследования влияния добавок La, Zr, W и др., обеспечивающих стабилизацию кристаллической и пористой структуры, а также формирование кислотных свойств поверхности при минимальном образовании сильных кислотных центров, способствующих дезактивации катализатора.

Литература

1. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Башева И.А. и др. // Вестник КГТУ. 2007. № 3—4. С. 178.
2. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Башева И.А. и др. // Химическая технология. 2008. Т. 9, № 11. С. 562.

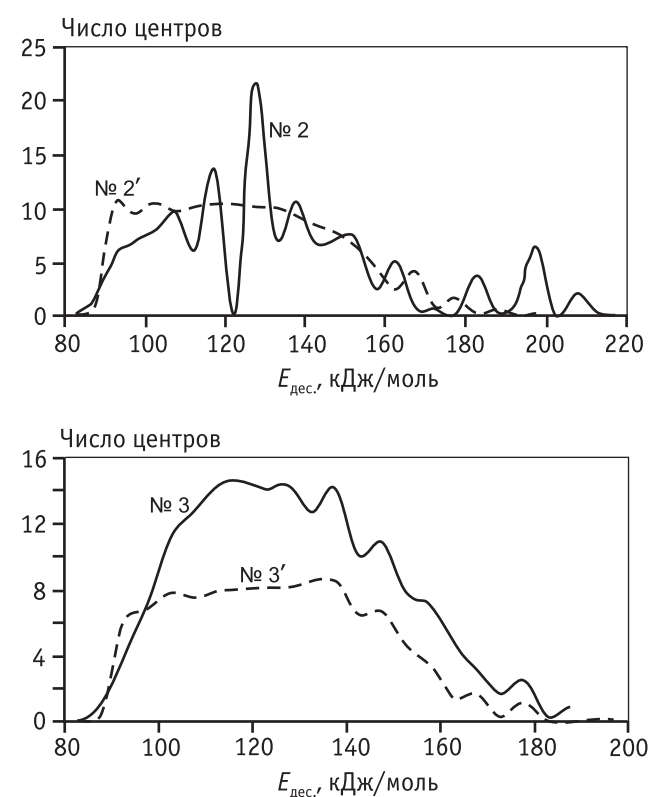


Рис. 7. Кривые распределения кислотных центров по энергиям десорбции аммиака для образцов № 2, № 2', № 3 и № 3'

3. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С.18.
4. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. обзор. Новосибирск: изд-во Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 1998.
5. Пат. 2133638 (РФ). Способ скелетной изомеризации нормальных олефинов / Р. Мильо, У. Корнаро. 1999.
6. Цыбуля С.В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов, развитие методов и структуры метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005.
7. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов: Уч. пособие. Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2001.
8. Ющенко В.В. // Журнал физической химии. 1997. Т. 71, № 4. С. 628.
9. Ющенко В.В., Венегас К.Х., Романовский Б.В. // Журнал физической химии. 1993. Т. 67, № 5. С. 1035.
10. Клячко А.Л., Капустин Г.И., Глonti Г.О. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, Вып. 3. С. 706.
11. Ющенко В.В., Лимова Т.В., Турсуналиева К.С. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, Вып. 6. С. 1449.
12. Yu J., Xu R., Kan Q. et al. // J. Mater. Chem. 1993. Vol. 3, № 1. P. 77.
13. Савенкова И.В. Комплексное облагораживание узких бензиновых фракций на цеолитных катализаторах разных типов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Астрахань, 2006.
14. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
15. Кузьмичева Е.Л., Молодоженюк Т.Б., Махамов Х.М. // Химическая промышленность. 2001. № 11. С. 1.
16. Лавренов А.В., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 249.
17. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
18. Фионов А.В., Харланов А.Н., Лунина Е.В. // Журнал физической химии. 1996. Т. 70, № 6. С. 1027.

САМЫЙ НАДЕЖНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧАТЬ ЖУРНАЛ ВОВРЕМЯ – ЭЛЕКТРОННАЯ ПОДПИСКА!

Оформление подписки для физических лиц через Сбербанк:

- скачать квитанцию для оплаты на сайте www.kalvis.ru;
- оплатить в любом отделении Сбербанка;
- сообщить по e-mail надежный электронный адрес для получения журнала.

Оформление подписки для юридических лиц:

- отправить заявку по электронной почте ctls@kalvis.ru, по факсу +7(495) 955-00-29
- или
- скачать договор подписки на сайте www.kalvis.ru
 - внести Ваши реквизиты, подписать и направить сканированную копию договора по e-mail ctls@kalvis.ru или по факсу +7(495) 955-00-29