

92. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Тесакова Г.М. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Сб. тез. докл. Новосибирск, 2011. Т. 2. С. 138.
93. Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Тесакова Г.М., Голосман Е.З. // Материалы IV Всерос. науч конф. «Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)». Уфа, 17–20 октября 2011 г. Изд-во УГНТУ, Уфа. 2011. С. 130.
94. Ефремов В.Н., Голосман Е.З. // VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». Тез. докл. 2008. Т. 1. С. 160.
95. Дульнев А.В., Голосман Е.З., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 2. С. 94.

УДК 546.723-31;546.655.3

ВЛИЯНИЕ ЦЕРИЯ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ ГЕМАТИТА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Сообщение 1

© 2012 г. А.А. Ламберов¹,
Х.Х. Гильманов², Е.В. Дементьева¹,
О.В. Кузьмина¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Железокалиевые катализаторы, как известно, широко используются в процессах промышленного получения стирола и изопрена в реакциях дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Железокалиевые катализаторы (ЖКД) — это сложные многокомпонентные системы, основными активными компонентами которых являются ферриты калия. Промотором каталитически активной фазы в таких катализаторах является церий, содержание которого варьируется от 2 до 30 мас. %.

Число работ, посвященных исследованию роли церия в формировании физико-механических характеристик каталитических систем и активной фазы (ферритов калия), невелико. Поэтому для

разработки катализаторов с улучшенными эксплуатационными свойствами необходимо определить характер взаимодействия оксида церия с оксидом железа при различной температуре прокаливания на воздухе путем исследования текстуры, состава и реакционной способности двухфазной системы Fe—Ce.

Целью наших исследований явилось изучение термического поведения оксалата церия и модельной системы Fe₂O₃—CeO₂ в условиях нагрева на воздухе.

Экспериментальная часть

В качестве образца оксида железа использовали красный пигмент с содержанием основного вещества более 97 мас. % и 0,2 мас. % углерода. По данным рентгенофазового анализа (РФА), он имеет кристаллографическую модификацию α-Fe₂O₃ (гематит). Гранулометрический состав — 0,1–2,3 мкм, D_{max} = 0,98 мкм.

В качестве исходной соли церия использовали ок-

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: lamberov@list.ru

Гильманов Х.Х. — д-р техн. наук, первый зам. генерального директора
ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер. Тел.: (8555) 37-58-77

Дементьева Е.В. — канд. техн. наук, вед. инженер КФУ.
Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: dementeva1982@list.ru

Кузьмина О.В. — соискатель, инженер КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: olich-ka88@mail.ru

салат церия производства «Nanjing Donding Chemical Co., LTD» (Китай), с массовой долей оксида церия в TREO по результатам анализа не менее 99,7 %. Гранулометрический состав — 0,3—478,6 мкм, $D_{\max} = 14,1$ мкм.

Модельную смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ готовили путем механического смешения оксида железа с оксалатом церия в массовом соотношении 70 : 30 в пересчете на оксидную форму.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (фирма «Netzsch», Германия) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от 25 до 1100 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Съёмки термического анализа с инфракрасной спектроскопией газов проводили на базе STA-449 и ИК-Фурье спектрометра TENSOR™-27 Bruker Optics, позволяющих синхронизировать исследования, происходящие одновременно в твердой и газовой фазах, в соответствии с ASTM E2105-00(2010). Летучие компоненты, выделяющиеся во время программного нагревания, регистрировали при соответствующем изменении массы вплоть до 0,01 % массы пробы.

Рентгенофазовый анализ всех образцов проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре XRD-7000 с независимым вращением образца и счетчика с использованием излучения CuK_α . На дифрагированном пучке использовали графитовый монохроматор. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 95° с шагом 0,5°. Режим записи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА. Время экспозиции — 3 с. Средний размер областей когерентного рассеяния определяли по уширению дифракционных линий по формуле Селякова—Шеррера в соответствии с [1]. Для идентификации фаз использовали базу PDF-2.

Распределение частиц по размерам и удельную поверхность определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц Mastersizer-2000 (фирма «Malvern», Великобритания). Технология, применяемая в лазерном определителе частиц, основана на принципе анализа дифракционной картины и позволяет определять распределение размеров частиц от 0,02 до 2000 мкм.

Текстурные характеристики образцов катализатора изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-IQ-MP («Quantachrome», США). Величину $S_{\text{уд}}$ определяли методом термодесорбции азота. Расчет $S_{\text{уд}}$ проводили с учетом принятой площади поверхности молекулы азота 0,162 нм². Плотность азота в нормальном жид-

ком состоянии — 0,808 г/см³. Точность измерения $S_{\text{уд}} \pm 3$ %. Изотермы адсорбции азота получали при $t = -196$ °С после дегазации образца при $t = 500$ °С до остаточного давления 0,013 Па. Точность измерения ± 13 %.

Проведение термопрограммируемых реакций восстановления в присутствии водорода осуществляли на анализаторе каталитических свойств с использованием автоматизированных динамических методов ChemBet Pulsar TPR/TPD («Quantachrome», США). Сушку образца массой 0,25 г проводили при 250 °С в течение 2 ч в присутствии N_2 . Затем подготовленный образец нагревали до 900 °С со скоростью 10 °С/мин в постоянном потоке смеси 10 % H_2/He (20 мл/мин). График записывали с использованием детектора.

Истинную плотность ($\rho_{\text{ист}}$, плотность по гелию) исходных компонентов и катализатора ЖКД определяли на автоматическом гелиевом пикнометре Ultrapur 1200 («Quantachrome», США). Объем пробы составлял 50 см³. Погрешность определения объема — 0,03 %.

Терромагнитные исследования (ДТМА) проводили по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет 10^{-3} а/м, $B = 200$ мТ, скорость нагрева образцов — 100 К/мин. Коэрцитивные спектры были получены на коэрцитивном спектрометре [2].

Насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}}$) в г/см³ вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m}{50},$$

где m — масса образца, г; 50 — вместимость цилиндра, см³.

Результаты отдельных измерений плотности вычисляли с точностью до третьего десятичного знака. За результат испытания принимается среднее значение из двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать 0,100 г/см³, при доверительной вероятности $P = 0,95$. Результат испытания округляли с точностью до второго десятичного знака. Суммарная погрешность результата измерения составляла 0,06 г/см³ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Пористость ($V_{\text{св}}$) определяли по формуле [3]:

$$V_{\text{св}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{нас}}}{\rho_{\text{ист}}} \right) \cdot 100.$$

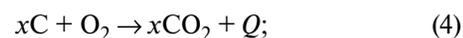
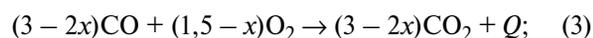
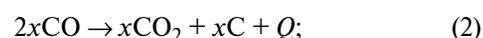
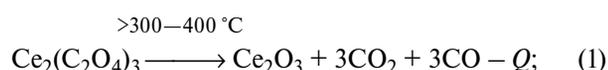
Обсуждение результатов

Для выявления влияния церия на фазовый состав и текстурные характеристики оксида железа проведен анализ исходных реагентов и модельной смеси (Fe₂O₃—CeO₂ с массовым соотношением 70:30) на их основе. Детальное исследование оксида железа (III) в условиях термического нагревания на воздухе представлено в [4, 5]. В качестве предшественника оксида церия использовали оксалат церия.

На термограмме оксалата церия (рис. 1) наблюдаются 2 эндозффекта в области температур до 200 °С и 3 экзоэффекта в интервале температур 270—400 °С, сопровождающиеся потерей массы (см. табл. 1). Для идентификации продуктов реакций, протекающих при термической обработке оксалата церия на воздухе, провели совмещенную съемку дифференциальной сканирующей калориметрии с ИК-спектроскопией (рис. 1). Эффекты до 200 °С обусловлены процессом дегидратации, что подтверждается наличием меток по H₂O на рис. 1. Согласно [6], дегидратация оксалатов протекает в 3 стадии и, как правило, не завершается к моменту собственно разложения. Первый эндозффект при $t_{\min} = 142$ °С обусловлен удалением первых 7—8 мо-

лекул воды, связанной с анионом различного типа водородными связями, в одну стадию и образованием низших нестабильных гидратов. Второй эндозффект при $t_{\min} = 205$ °С связан с удалением двух молекул воды, входящей в координационную сферу катиона. Третья стадия дегидратации оксалата церия, содержащего ~0,5 молекул H₂O, протекает совместно с экзотермической реакцией его разложения при ~300 °С [6].

Разложение безводного оксалата церия отмечается на кривых ДСК первым большим экзотермическим эффектом при $t_{\max} = 332$ °С на рис. 1 (сумма реакций (1), (2), (3) и (5)), типичным для разложения оксалатов на воздухе:



Реакции (1)—(3) протекают приблизительно одновременно при 290—420 °С. Образующийся монооксид частично диспропорционирует (реакция 2) и окисляется (реакция 3) с большим результирующим экзотермическим эффектом.

Второй экзотермический эффект при $t_{\max} = 381$ °С интерпретировать гораздо труднее. Природа этого эффекта до сих пор оспаривается. Большинство исследователей считают, что этот эффект вызван окислением углерода, образующегося по реакции диспропорционирования СО или разложения углеродо-кислородных полимеров C₄O₃, C₈O₃, C₁₂O₃, образующихся в результате разрыва связей в C₂O₄-группах [6].

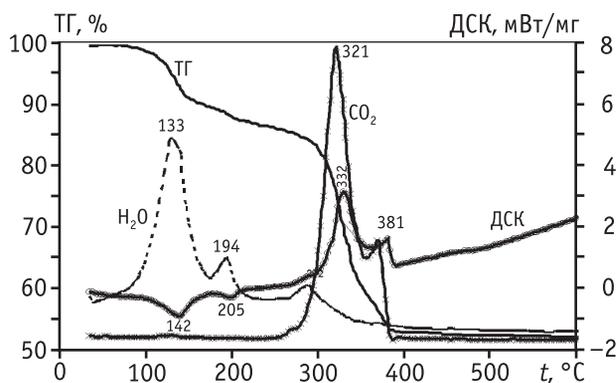


Рис. 1. Кривые совмещенной съемки ТГ и ДСК с ИК-спектроскопией исходного оксалата церия на воздухе

Таблица 1

Результаты ДСК и ТГ при термическом нагреве оксалата церия на воздухе

Температурные интервалы тепловых эффектов										
20–250 °С		250–450 °С			450–700 °С		700–900 °С			20–900 °С
$t_{\min},$ °С	$\Delta G,$ %	$t_{\min},$ °С	$t_{\max},$ °С	$\Delta G,$ %	$t_{\min},$ °С	$\Delta G,$ %	$t_{\min},$ °С	$t_{\max},$ °С	$\Delta G,$ %	$\Sigma \Delta G,$ %
142			292							
	-13,9	–	332	-33,4	–	-0,6	–	–	-0,2	-48,1
205			381							

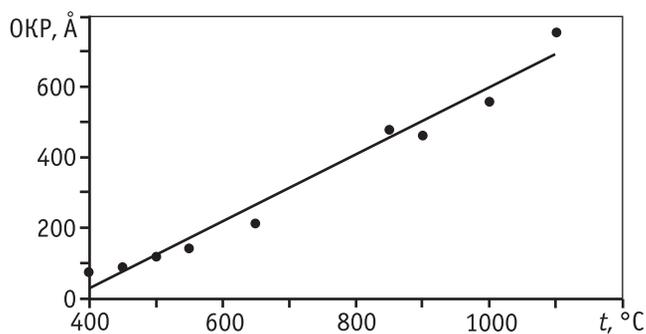


Рис. 2. Зависимость размеров ОКР оксида церия от температуры прокаливания

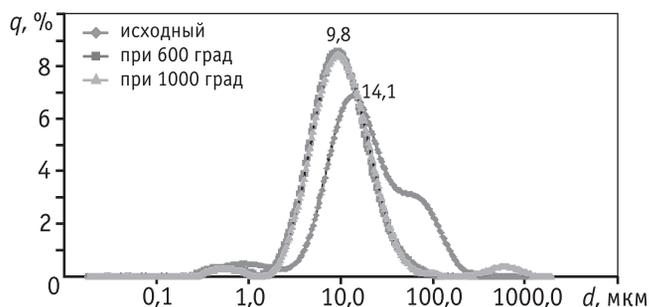


Рис. 3. Распределение частиц по диаметрам исходного оксалата церия и прокаленного при 600 и 1000 °С

Окисление углерода, выделившегося при пиролизе оксалата церия, в данном случае протекает при более низкой температуре, что связано, вероятно, с окислением твердых промежуточных продуктов, образующихся в процессе разложения (Ce (III) до Ce (IV)) по реакции (5).

При нагреве оксалата церия на воздухе свыше 400 °С потеря массы практически не наблюдается (см. табл. 1), а на ИК-спектрах H₂O и CO₂ не фиксируются (см. рис. 1). На рентгенограмме прокаленного при 500 °С оксалата церия фиксируется фаза церианита с $d = 3,12, 1,91, 1,63 \text{ \AA}$ и т.д.

Необходимо отметить высокую лабильность микроstructures церианита (рис. 2): увеличение температуры с 600 до 850 °С приводит к росту ОКР с 200 до 500 Å вследствие когерентного срачивания первичных частиц, в то время как для гематита размер микрокристаллита увеличивается только с 550 до 620 Å в том же температурном диапазоне. В обоих случаях процесс сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Вторичные частицы с ростом температуры трансформируются незначительно, о чем свидетельствуют результаты дисперсионного анализа (рис. 3).

Повышение температуры прокаливания окси-

да церия от 600 до 1000 °С приводит к увеличению плотности по гелию на 3 % вследствие «залечивания» микротрещин. Насыпная плотность возрастает на 20 % в результате уменьшения размеров вторичных частиц и их более плотной упаковки. В совокупности все это снижает значение пористости с 79 до 75 % (табл. 2). Сравнение размерности мезопор и размеров микрокристаллитов позволяет предположить, что мезопористая структура определяется дефектами микроstructures церианита. Об этом свидетельствует характер ее термической трансформации. Так, повышение температуры прокаливания с 550 до 1000 °С приводит к уменьшению удельной поверхности образцов (см. рис. 4) с 30,8 до 1,3 м²/г вследствие снижения интенсивности максимума распределения пор при 36 Å, представляющего собой, вероятно, трещины в микрокристаллите, что подтверждается увеличением плотности по гелию. Это предположение подтверждается также при сравнении значений удельной поверхности из данных гранулометрического анализа и азотной порометрии (табл. 2), из которых следует, что после прокаливания церианита при 1000 °С образец становится практически непористым.

Таким образом, в поведении оксалата церия при прокаливании на воздухе можно выделить несколько этапов:

- до 250 °С: удаление адсорбированной и кристаллизационной воды;
- 250—400 °С: разложение соли с образованием оксида церия (IV);

Таблица 2
Текстурные параметры CeO₂, полученного при прокаливании оксалата церия при 600 и 1000 °С

Наименование показателя	Температура прокаливания оксалата церия, °С	
	600	1000
Истинная плотность, г/см ³	7,15	7,37
Насыпная плотность, г/см ³	1,49	1,86
Пористость, %	79,0	75,0
Удельная поверхность, м ² /г (азотная порометрия)	27,2	1,3
Удельная поверхность, м ² /г (гранулометрический анализ)	1,0	0,9
D_{max} , мкм	9,4	9,4
ОКР, Å	200	562

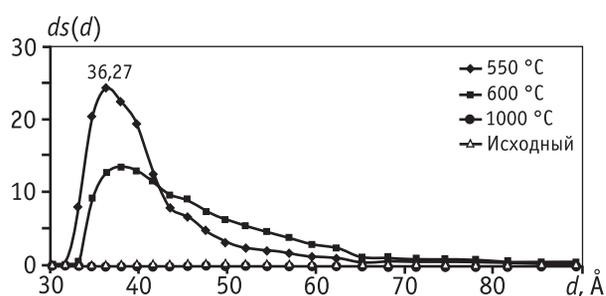


Рис. 4. Распределение удельной поверхности по диаметрам пор исходного оксалата церия и прокаленного при 550, 600 и 1000 °С

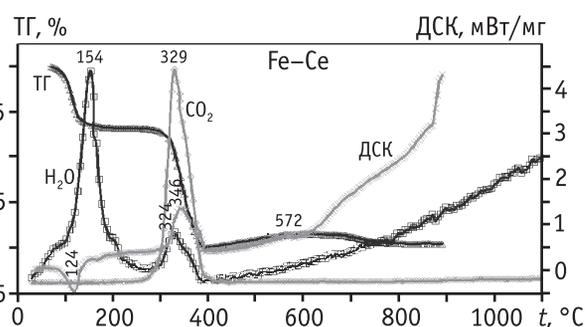


Рис. 5. Кривые совмещенной съемки ТГ и ДСК с ИК-спектроскопией модельной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 = 70 : 30$ на воздухе

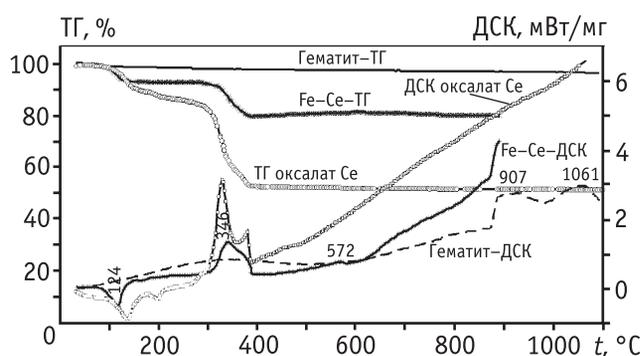


Рис. 6. Кривые ДСК и ТГ системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 = 70 : 30$ и исходных компонентов

— от 400 °С и выше: рекристаллизация оксида церия, сопровождающаяся существенным ростом размеров микрокристаллитов без изменения размеров вторичных частиц.

Следующим этапом наших исследований стало изучение твердофазных топохимических превращений модельной системы, полученной путем механического смешения оксалата церия и оксида железа (III), физико-химическими методами (ДСК, ДТМА, РФА и др.).

На дериватограмме двойной системы (рис. 5) наблюдается смещение максимумов дегидратации оксалата церия. Отщепление первых пяти молекул происходит при большей на 20 °С температуре, последних — на 30 °С и практически совпадает с разложением безводного оксалата, которое протекает в том же температурном диапазоне (280—400 °С), а расчетное значение ΔG близко к наблюдаемому (см. табл. 3).

Необходимо отметить, что максимум при 381 °С, наблюдаемый на кривой ДСК оксалата церия, на двойной системе выражен в виде плеча (рис. 6). Отличительной особенностью Fe—Ce композиции является наличие экзоэффекта при 572 °С, сопровождающегося приростом массы (1,5 %) в области 400—600 °С. Можно предположить, что данный эффект обусловлен окислением магнетита, полученного путем частичного восстановления гематита углеродом, выделившимся по реакции (2) в результате диспропорционирования монооксида углерода или непосредственно монооксидом [7].

Для подтверждения данного предположения и определения других железооксидных фаз был применен ДТМА (рис. 7). При нагревании исходной смеси оксида железа (III) с оксалатом церия на кривых ДТМА отмечаются эффекты с высокой намагниченностью в интервале температур 400—600 °С (рис. 7, а), что предполагает образование ферримагнитных соединений (магнетит или маггемит). В области 675 °С эффекты, соответствующие тем-

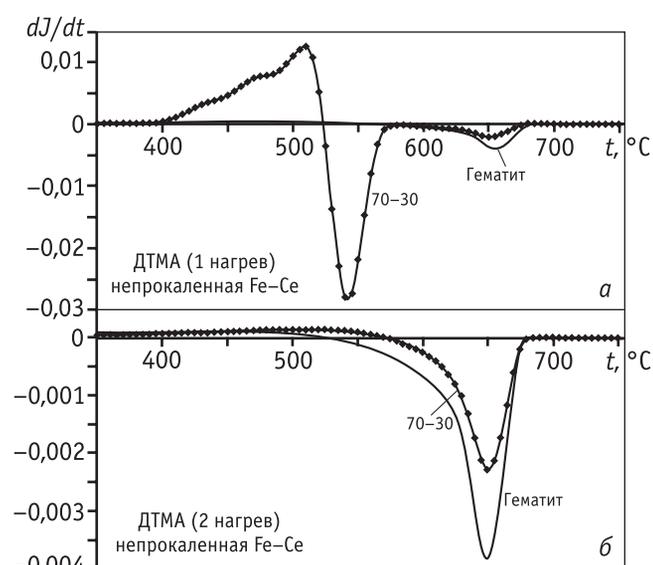


Рис. 7. Кривые ДТМА оксида железа с оксалатом церия а — первый нагрев, б — повторный нагрев

Таблица 3

Результаты ДСК и ТГ исходных соединений и системы Fe₂O₃–CeO₂

Fe ₂ O ₃ –CeO ₂ , мас. %	Температурные интервалы тепловых эффектов								
	20–200 °С		200–400 °С		400–800 °С		800–1200 °С		20–1200 °С
	t _{min} , °С	ΔG, %	t _{max} , °С	ΔG, %	t _{min} , °С	ΔG, %	t _{min} , °С	ΔG, %	ΣΔG, %
100–0	135	–1,1	302**	–0,7	–	–0,6	875*	–1,0	–3,4
70–30	124	–7,3	346	–13,1	572	+0,5	–	–0,1	–20,1
0–100	158	–11,9	218 320	–35,1	–	–0,9	–	–0,4	–48,4
* t _{max} ** t _{min}									

пературе Кюри гематита, сохраняются. Магнетит и маггемит являются неустойчивыми на воздухе соединениями и при термообработке свыше 300–400 °С переходят в оксид железа (III), поэтому при повторном нагреве на кривых ДТМА (см. рис. 7, б) наблюдается только пик, относящийся к α-Fe₂O₃, что подтверждает выдвинутое предположение.

Согласно данным РФА, при прокаливании системы Fe₂O₃–CeO₂ до 1100 °С образование новых фаз не происходит, во всех образцах присутствуют только две фазы: церианит и гематит. Увеличение размера ОКР для чистого гематита, вероятно, обусловлено «залечиванием» дефектов, представляющих собой микротрещины на поверхности микрокристаллитов. В области температур 650–850 °С размеры микрокристаллитов гематита в двойной системе практически соответствуют таковым для чистого гематита в пределах погрешности метода. Увеличение температуры прокаливания гематита свыше 850 °С приводит к резкому снижению ОКР гематита с 650 до 420 Å. Вероятно, при этой температуре (температуре Таммана) происходит смещение микрокристаллитов гематита в поликристаллах Fe₂O₃ с нарушением когерентности на границах раздела, что предшествует процессу его спекания, сопровождающемуся агломерацией его вторичных частиц. Размеры первичных частиц (ОКР) гематита в двойной системе в том же температурном диапазоне снижаются менее значительно — с 680 до 560 Å (табл. 4).

Это указывает на то, что церианит «тормозит» процесс спекания гематита, о чем свидетельствуют результаты дисперсионного анализа (см. рис. 8).

Можно предположить, что в процессе рекристаллизации гематита частицы церианита частично локализируются на поверхности игольчатых частиц

Таблица 4

Изменение средней величины ОКР чистого гематита и в системе Fe₂O₃–CeO₂ с массовым соотношением 70:30 при прокаливании

Температура прокаливания, °С	ОКР, Å	
	Fe ₂ O ₃ –CeO ₂ (70:30)	Fe ₂ O ₃
0	540±54	540±54
200	490±49	495±50
400	480±48	–
450	495±50	500±50
500	510±51	505±50
550	530±53	545±55
650	610±60	565±57
750	570±57	590±59
800	560±56	575±58
850	680±68	645±65
900	565±57	510±51
1000	565±57	415±42
1100	640±64	–
1200	–	470±47

оксида железа в местах контакта микрокристаллитов между собой, что также было зафиксировано авторами [8]. Подтверждением этого является также смещение дифракционных линий гематита d с 3,6826 до 3,6926 Å на дифрактограммах образцов модельной системы Fe₂O₃–CeO₂, прокаленных при температуре свыше 850 °С (см. рис. 9), что согласуется с литературными данными [9].

Миграция частиц церианита по поверхности гематита вследствие их большей лабильности, ве-

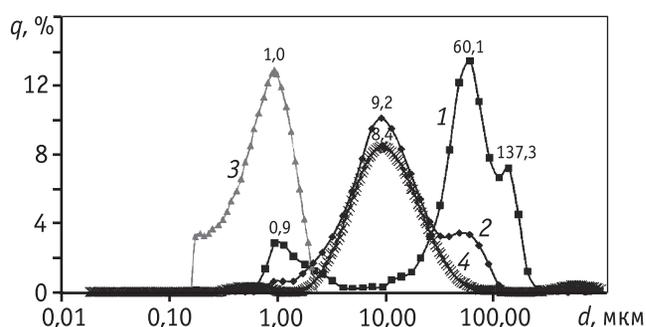


Рис. 8. Распределение частиц по диаметрам
1 – Fe₂O₃ (1000 °C), 2 – Fe₂O₃–CeO₂ (1000 °C), 3 – Fe₂O₃ (исх.),
4 – CeO₂ (1000 °C)

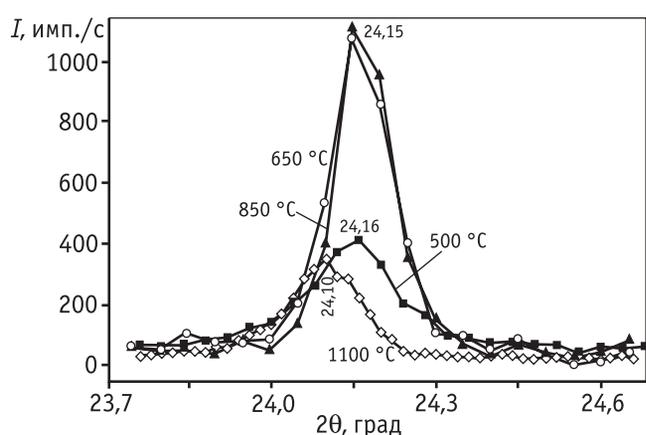


Рис. 9. Увеличенный фрагмент дифракционного пика в области $2\theta = 23,95\text{--}24,30$ град модельной смеси, прокаленной при 500, 650, 850 и 1100 °C

роятно, будет сопровождаться большей скоростью снижения удельной поверхности оксида железа, которая, как было показано в [4, 5], определяется микротрещинами в объеме первичной частицы.

Для подтверждения данного предположения мы провели анализ исследуемых систем методом низкотемпературной адсорбции азота. Полученные результаты приведены на рис. 10 и в табл. 5. Кривые распределения удельной поверхности пор по диаметрам пор в двойной системе имеют бимодальное распределение с максимумами при 29 и 36 Å. Из рисунка 10 следует, что максимум при 36,3 Å обусловлен порами церианита, а широкий максимум при 29 Å — гематита.

При прокаливании чистого гематита от 550 до 850 °C интенсивность максимума при 29 Å снижается в 3 раза, в двойной системе в 5 раз, причем тонкие поры размером до 29 Å практически исчезают, из чего можно сделать вывод о корректности выдвинутого предположения.

Трансформация микроструктуры гематита неизбежно должна сказаться на его реакционной способности, которую мы исследовали методом ТПД водорода (см. рис. 11). Как известно, оксид церия восстанавливается при высоких температурах (~1200 °C) [7], поэтому кривые восстановления на рис. 11 не фиксируются. Исходный гематит начинает восстанавливаться при температурах свыше 350 °C и заканчивает при 480 °C (см. табл. 6). На рентгенограммах продукта восстановления фиксируются дифракционные линии, относящиеся к фазам магнетита, вюститита и металлического железа. Кривая ТПД гематита, прокаленного при 850 °C, лежит в более высокотемпературной области — 480–720 °C (см. табл. 6) с большей шириной температурного фронта восстановления. Кривые восстановления модельной смеси смещены в сторону более низких температур (454–543 °C) по сравнению с гематитом, прокаленным при той же

Таблица 5

Результаты низкотемпературной адсорбции азота на образцах, прокаленных при различной температуре

Температура прокаливании, °C	$S_{уд}$ м ² /г			Интенсивность пика при диаметре пор 29 Å	
	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ –CeO ₂ (70:30)	CeO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ –CeO ₂ (70:30)
500	–	25,2	–	–	2,49
550	9,8	17,0	31,7	1,52	1,09
600	–	13,2	27,2	–	–
850	3,4	1,6	–	0,50	0,22
900	2,1	1,9	–	–	–
1100	0,2	0,7	1,4	–	–

Таблица 6

Результаты анализов ТПВ и РФА образцов гематита (исходного и прокаленного при 850 °С) и модельной смеси Fe₂O₃–CeO₂, прокаленной при 850 °С

Наименование образца	Температурный диапазон восстановления, °С	t _{max} , °С	Интенсивности дифракционных линий продуктов восстановления по данным РФА, имп/с				
			α-Fe (d = 2,03 Å)	Fe ₃ O ₄ (d = 2,53 Å)	FeO (d = 2,15 Å)	CeO ₂ (d = 3,12 Å)	CeFeO ₃ (d = 2,77 Å)
Исходный гематит	350–500	451	362	231	494	–	–
Гематит – 850 °С	450–650	585	242	688	729	–	–
Fe ₂ O ₃ –CeO ₂ – 850 °С	400–600	541	601	491	587	793	2348

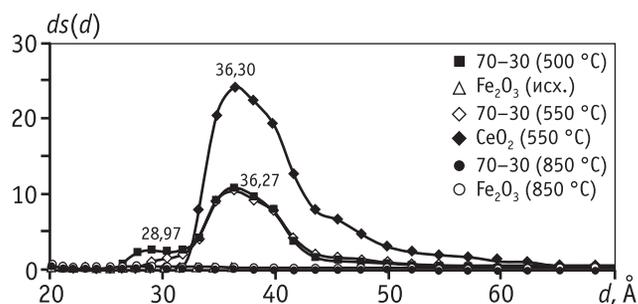


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения удельной поверхности пор по диаметрам систем Fe₂O₃–CeO₂ с соотношением 70:30, прокаленных при 500, 550, 850 °С

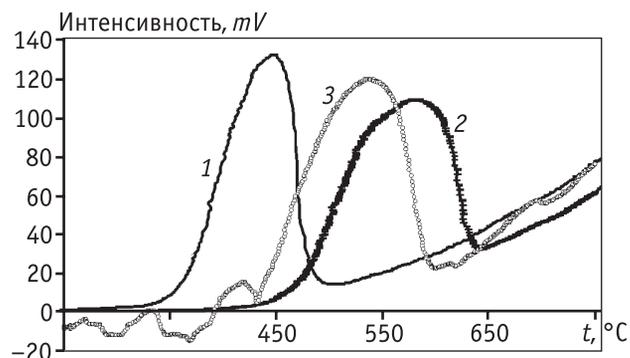


Рис. 11. Профили ТПВ исходного (1) и прокаленного при 850 °С оксида железа (2) и прокаленной при 850 °С модельной смеси Fe₂O₃–CeO₂ (3)

температуре. На рентгенограммах двойной системы фиксируются магнетит, вюстит, α-Fe, церианит и сложное соединение ортоферрит церия CeFeO₃ (JCPDS-ICDD, карта 22-0166).

Таким образом, из полученных результатов следует, что реакционная способность системы Fe₂O₃–CeO₂ выше, чем у гематита, прокаленного при той же температуре.

Выводы

Проведены исследования оксалаата церия и модельной системы Fe–Ce методами термического, рентгенофазового, дисперсионного анализов, а также методами низкотемпературной адсорбции азота и температурно-программируемого восстановления водородом.

1. Показано, что лабильность микроструктуры церианита, полученного терморазложением оксалаата церия при нагревании его до 1100 °С, значительно выше, чем гематита, о чем свидетельствует большое увеличение размеров ОКР.

2. Выявлено, что при термическом нагреве оксалаата церия с оксидом железа (III) происходит частичное восстановление последнего до магнетита продуктами термолитиза, вероятно углеродом или его монооксидом, образующимися вследствие диспропорционирования CO₂.

3. Высказано предположение, что присутствие оксида церия в двойной системе «тормозит» процесс спекания вторичных частиц гематита вследствие миграции церианита в места контакта его микрокристаллитов.

4. На основании данных температурно-программируемого восстановления сделано заключение, что модельная система Fe₂O₃–CeO₂ имеет более высокую реакционную способность в процессе восстановления водородом, чем чистый гематит, прокаленный в тех же условиях.

Результаты данной работы будут использованы в процессе производства железокалиевых катализаторов дегидрирования, в части подбора оптимального режима прокаливания и разработки рецептуры. А также помогут определить причины несоответствия эксплуатационных характеристик катализатора требуемым значениям.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

1. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. — 292 с.
2. Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. Коэрцитивный спектрометр. А.С. № 851293, 1981.
3. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. — 470 с.
4. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Деметьева Е.В. и др. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 42—49.
5. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Кецко В.А., Скловский Д.Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 3. С. 278—284.
6. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. — 235 с.
7. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. М.: Химия, 2000. — 480 с.
8. Bieniasz W., Trebala M., Sojka Z., Kotarba A. // Catalysis Today. 2010. V. 154. PP. 224—228.
9. Pramanik N.C. // Materials Letters. 2005. V. 59. PP. 3783—3787.

UDK 546.46'33:66.094.258.097

MgAl₂O₄ SPINEL PREPARED BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS USED AS A SUPPORT OF MULTIMETALLIC CATALYSTS FOR PARAFFIN DEHYDROGENATION

© 2012 г. S.A. Bocanegra¹,
A. Guerrero-Ruiz²,
O.A. Scelza¹, S.R. de Miguel¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral) – CONICET (Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina)*

²Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, (C/Senda del Rey n°. 9, 28040 Madrid, Spain)

Introduction

The most important light olefins used to manufacture different petrochemicals (such as polymers, oxides, alcohols, etc.) are ethylene, propylene and butylenes. The rising demand for these alkenes has exceeded the production capacity of these chemicals by petroleum cracking, the current principal source, thus motivating an interest for seeking other ways of producing them. The catalytic dehydrogenation of ethane, propane, and butane offers an attractive alternative source. In the year 2000, nearly 7 million metric tons of C₃—C₄ olefins were produced via

catalytic dehydrogenation [1]. Besides, a further attraction of this process is that hydrogen, the main by-product, is a valuable commodity that can readily be used for many purposes in a petroleum refinery.

The use of a noble metal as a catalytic component, like platinum, leads to an active catalyst for the dehydrogenation of light alkanes, but in the absence of modifiers it has a low selectivity to olefins and a pronounced deactivation due to the rapid coke formation. The addition of inactive metals (like Sn, Ge, In, Ga) to Pt improves the catalytic performance [2—7].

The use of MgAl₂O₄ as a catalytic support is based on their neutral acid-base characteristics and very high ther-

* Phone: 54-342-4555279. Fax: 54-342-4531068.
E-mail: sbocane@fiq.unl.edu.ar