



На правах рукописи

МАТВЕЕВА АННА НИКОЛАЕВНА

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТЕРМОАКТИВАЦИИ
ГИББСИТА**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доцент, кандидат химических наук

Пахомов Николай Александрович

Научный консультант:

профессор, доктор химических наук

Мурзин Дмитрий Юрьевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Алкены: получение и применение	12
1.2 Общие сведения о процессах и катализаторах дегидрирования.....	13
1.2.1 Термодинамика и равновесие реакции дегидрирования алканов	13
1.2.2 Побочные реакции при дегидрировании алканов.....	14
1.2.3 Технологии дегидрирования алканов	16
1.2.4 Катализаторы дегидрирования алканов.....	18
1.2.5 Механизм реакций дегидрирования алканов	20
1.2.6 Кинетика реакций дегидрирования	22
1.3. Синтез и свойства галлийсодержащих катализаторов.....	23
1.3.1 Химия галлия.....	23
1.3.1.1 Важнейшие области применения галлия	23
1.3.1.2 Нахождение в природе и получение.....	24
1.3.1.3 Производство и экономическая статистика.....	25
1.3.2 Свойства оксида галлия.....	26
1.3.2.1 Полиморфизм.....	26
1.3.2.2 Восстановительная способность.....	27
1.3.3 Оксид галлия в дегидрировании.....	28
1.3.3.1 Природа активных центров	28
1.3.3.2 Содержание оксида галлия в катализаторах дегидрирования и предшественники активного компонента	29
1.3.3.3 Промотирующие и модифицирующие добавки	30
1.3.3.4 Методы приготовления.....	32
1.3.3.5 Носители.....	34
1.4 Оксид алюминия	35
1.4.1 Метод термоактивации гиббсита.....	37
1.5 Выводы по литературному обзору.....	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2.1 Объекты исследования и исходные вещества.....	43
2.2 Методика приготовления катализаторов.....	43
2.2.1 Сушка и термообработка катализаторов	45
2.3 Исследование каталитических свойств образцов.....	45

2.3.1	Аппаратурное оформление и описание установок	45
2.3.2	Условия проведения процесса дегидрирования.....	46
2.3.3	Анализ продуктов реакции	47
2.3.4	Расчетные формулы	48
2.4	Методика зауглероживания	50
2.5	Кинетическое моделирование	50
2.6	Тестовая реакция.....	51
2.7	Физико-химические методы исследования	53
2.7.1	Рентгенофазовый анализ (РФА)	53
2.7.2	Синхронный термический анализ (ДТА/ТГА).....	53
2.7.3	Анализ текстурных характеристик.....	54
2.7.4	Определение фракционного состава порошков	54
2.7.5	Определение кислотно-основных свойств поверхности.....	54
2.7.6	Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ)	57
2.7.7	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	57
2.7.8	Химический анализ ионов Cr(VI).....	57
2.7.9	Определение аморфной и кристаллической оксидных фаз в продуктах ТА гиббсита.....	58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИББСИТА.....		60
3.1	Физико-химические свойства продуктов термоактивации	60
3.1.1	Морфология и элементный состав	60
3.1.2	Сопоставление данных рентгенофазового и термического анализов.....	62
3.1.3	Определение химической активности	66
3.1.4	Регидратация продуктов термоактивации	68
3.1.5	Исследование пористой структуры	71
3.1.6	Кислотность поверхности	73
3.1.6.1	ТПД аммиака.....	73
3.1.6.2	ИКС адсорбированного пиридина	75
3.1.7	Заключение по разделу	76
3.2	Физико-химические свойства алюмогаллиевых катализаторов	77
3.2.1	Состояние активного компонента и локализация на поверхности	77
3.2.2	Влияние оксида галлия на пористую структуру	79
3.2.3	Кислотность поверхности	81
3.2.3.1	ТПД NH ₃ , CO ₂ и ИКС адсорбированного пиридина.....	81

3.2.3.2	Селективная адсорбция кислотно-основных индикаторов	83
3.2.4	Каталитические свойства алюмогаллиевых систем	84
3.2.4.1	Распределение продуктов дегидрирования и влияние параметров приготовления катализаторов на каталитические свойства	84
3.2.4.2	Исследования каталитической стабильности	86
3.2.4.3	Сравнение каталитических свойств алюмогаллиевых и алюмохромовых катализаторов.....	87
3.2.5	Модифицирование алюмогаллиевых катализаторов.....	89
3.2.6	ТПВ и влияние оксида галлия на содержание Cr^{6+} в катализаторе	90
3.2.7	Крекинг н-гексана на Pt, Cr и Ga-содержащих катализаторах	93
3.2.8	Влияние добавок Pt и K на каталитические свойства алюмогаллиевой системы ..	94
3.2.9	Исследование зауглероживания катализаторов	97
3.2.10	Заключение по разделу	99
ГЛАВА 4.	ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА НА АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	101
4.1	Экспериментальные исследования и кинетические закономерности дегидрирования изобутана на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	101
4.1.1	Особенности дегидрирования на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	101
4.1.1.1	$6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$	101
4.1.1.2	$6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	105
4.1.1.3	$6\text{Ga}-6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	105
4.1.2	Исследование кинетики дегидрирования	106
4.1.2.1	Предварительные эксперименты	106
4.1.2.2	Кинетические закономерности	109
4.1.3	Заключение по разделу	111
4.2	Кинетическое моделирование	112
4.2.1	Формальная кинетика	112
4.2.2	Выбор реакций для моделирования	113
4.2.3	Механизм	114
4.2.4	Уравнения скорости реакции	114
4.2.5	Подбор параметров	116
4.2.6	Анализ энергии активации	119
4.2.7	Заключение по разделу	121
	ВЫВОДЫ.....	122
	БЛАГОДАРНОСТИ.....	124

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ В	153
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	155
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	161
ПРИЛОЖЕНИЕ И	163
ПРИЛОЖЕНИЕ К	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Л	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Переработка C_3 – C_5 алканов, входящих в состав широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), относится к одному из важных направлений нефтехимической промышленности. Целевым способом переработки является процесс каталитического дегидрирования с получением соответствующих алкенов, которые, в свою очередь, являются сырьем для производства множества других ценных продуктов. Эксперты независимого международного ценового агентства Argus Media прогнозируют увеличение производства полипропилена на 4,6% в связи с применением его в новых областях промышленности, а также вытеснением уже используемых некоторыми более дорогими полимерами. Аналогичный прогноз касается изобутена: среднегодовой темп роста до 2022 г. ожидается более 4% из-за растущего спроса на каучук в автомобильной промышленности. В настоящее время процессы промышленного дегидрирования оптимизированы таким образом, что позволяют производить алкены с чистотой, пригодной для дальнейшей полимеризации.

В мировой практике существует несколько технологий каталитического дегидрирования алканов, отличающихся как параметрами процесса, так и применяемыми каталитически активными компонентами. Около половины мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования приходится на алюмохромовые катализаторы. На территории России они получили широкое распространение, прежде всего, ввиду их сравнительно низкой себестоимости. Однако быстрорастущий спрос на алкены способствует также увеличению объема потребляемых алюмохромовых катализаторов, отходы которых практически не используются и идут в отвал. При этом образующийся токсичный шестивалентный хром загрязняет водные объекты и почву. Именно поэтому движущим направлением данной работы является необходимость разработки новых катализаторов дегидрирования для решения все более остро встающих проблем охраны окружающей среды. Следует отметить, что с 2017 г. соединения шестивалентного хрома включены в перечень токсичных химических соединений Европейского химического агентства (REACH authorization list). Это означает, что данные вещества могут быть размещены на рынке или использованы на территории Евросоюза только в случае предоставления разрешения на их специфическое применение.

Вторая половина мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на платиносодержащие катализаторы, которые, как известно, широко применяются в нефтепереработке и химической промышленности для разнообразных реакций.

Однако их высокая стоимость и трудности, связанные с эксплуатацией, такие как, технологическое оформление процесса с движущимся слоем шарикового катализатора,

относительно быстрая его дезактивация, а также сложно осуществляемая регенерация, безусловно, являются серьезными недостатками данных катализаторов в процессах дегидрирования.

Таким образом, необходима разработка, с одной стороны, сравнительно дешевых, с другой – экологически безопасных катализаторов для дегидрирования алканов.

Еще с конца 1980-х годов известно, что оксид галлия обладает дегидрирующей способностью. Целевое применение он нашел в реакциях ароматизации (процесс CYCLAR, Honeywell UOP), для которых, как и в случае дегидрирования, важна способность активного компонента отрывать водород. В настоящее время каталитический потенциал нанесенных и массивных галлиевых систем исследован лишь фрагментарно и в большей мере для окислительного дегидрирования этана и пропана. В связи с этим есть основание предполагать, что применение катализаторов на основе оксида галлия для дегидрирования изобутана в качестве перспективной альтернативы Pt- и Cr-содержащим катализаторам является актуальной задачей.

Другой, не менее важной задачей является выбор носителя катализатора. Носители современных отечественных алюмохромовых катализаторов дегидрирования (АОК-74-21 и КДМ) получают по безотходной и безреагентной технологии термоактивации (ТА) гиббсита. Фракционный состав таких носителей варьируется от 40 до 140 мкм в зависимости от гиббсита-предшественника, благодаря чему не требуется стадия формования, и процесс дегидрирования можно проводить в псевдооживленном слое. Однако проведенные исследования в этой области оставляют без внимания влияние технологии получения гиббсита на свойства получаемого носителя и, соответственно, катализатора.

Все вышеизложенные обстоятельства в совокупности подводят к следующей цели данного исследования.

Цель работы состоит в разработке алюмогаллиевых систем на основе продукта термоактивации гиббсита, обладающих каталитической активностью в реакции дегидрирования изобутана и устойчивостью в реакционной среде, а также исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования изобутана на основе этих систем.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1 Определить влияние технологии получения гиббсита на физико-химические свойства и фазовый состав продуктов его термоактивации.

2 Установить взаимосвязь между параметрами синтеза алюмогаллиевой системы (содержанием активного компонента, температурой обработки, введением микродобавок Pt, K) и каталитическими свойствами (активностью, селективностью и стабильностью) в реакции дегидрирования изобутана.

3 Выявить и проанализировать общие закономерности дегидрирования изобутана в присутствии алюмогаллиевого катализатора (зависимость от температуры реакции, времени пребывания и парциального давления изобутана); построить кинетическую модель, описывающую кинетику дегидрирования изобутана с учетом его превращения по побочным маршрутам.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

1 Установлена связь между характеристиками продуктов ТА гиббсита и морфологией их частиц, определяемой технологией получения гиббсита. Показано, что наибольшее количество химически активной аморфной фазы гидроксиоксида алюминия образуется при ТА гиббсита, который получен методом спекания нефелинового сырья. При прочих равных условиях, ТА гиббсита, полученного по методу Байера из бокситов, приводит к преимущественному образованию дисперсной χ -фазы Al_2O_3 .

2 Показано, что поверхность прокаленного продукта ТА покрыта прочно связанными ОН-группами. По этой причине при изучении кислотных свойств носителя методом температурно-программируемой десорбции количество адсорбированного аммиака существенным образом зависит от выбранной температуры предварительной обработки образца перед анализом.

3 Установлено, что при приготовлении алюмогаллиевой системы, нанесенной на продукт ТА гиббсита, часть оксида галлия локализуется на внешней поверхности носителя в виде грубодисперсных частиц, другая часть – заполняет поры.

4 Выявлены зависимости изменения активности и селективности при дегидрировании изобутана в кипящем слое от параметров синтеза алюмогаллиевой системы: содержания галлия и температуры обработки. Показано, что степень превращения изобутана и селективность по изобутену в реакторе с псевдоожиженным слоем алюмогаллиевого катализатора сохраняются при проведении 60 циклов дегидрирования–регенерации. Стабильность работы катализатора сохраняется также при увеличении продолжительности дегидрирования до 5 часов.

5 Обнаружено, что в ходе дегидрирования изобутана на алюмогаллиевом катализаторе при малом времени пребывания (0,03–0,30 с) и низкой степени превращения (до 8%) селективность по изобутену увеличивается, достигая плато при более высоких значениях степени превращения.

6 Установлено, что совместное нанесение Ga_2O_3 и CrO_x не приводит к аддитивному эффекту. В присутствии оксида хрома происходит подавление активности Ga_2O_3 .

7 Разработана кинетическая модель дегидрирования изобутана на алюмогаллиевом катализаторе, учитывающая вклад побочных реакций.

8 Показано, что микродобавки платины (0,01–0,1 мас. %) и калия (I) способствуют повышению активности и селективности алюмогаллиевой системы в реакции дегидрирования изобутана.

Научная и практическая значимость работы

Исследован вклад термических реакций в общее превращение изобутана. Показано, что наблюдаемая скорость превращения изобутана не является аддитивной величиной скоростей, полученных в присутствии и в отсутствие катализатора, что может быть связано с подавлением термических реакций в результате селективного образования алкенов в присутствии катализатора.

Для практического применения особое значение имеет каталитическая активность алюмогаллиевых систем в реакции дегидрирования изобутана, которая сохраняется в течение долгого времени, несмотря на формирование углеродистых отложений. Еще более значимым является результат добавления небольших количеств платины и калия (I) к нанесенному Ga_2O_3 , в результате чего активность и селективность алюмогаллиевого катализатора в кипящем слое становятся сопоставимыми со значениями, полученными на Pt и Cr-содержащих системах.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя следующие основные этапы и методы: 1) предварительное исследование различных опытных и промышленных партий носителя – продукта ТА гиббсита (рентгенофазовым, дифференциально-термическим и термогравиметрическим анализами (РФА, ДТА и ТГА, соответственно); методами лазерной дифракции (МЛД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), физической адсорбции азота, температурно-программируемой десорбции (ТПД) NH_3 , ИКС адсорбированного пиридина и селективной адсорбции индикаторов), включая нестандартные методики для уточнения фазового состава (оценки химической активности и регидратации в щелочной среде); 2) варьирование химического состава и температуры обработки алюмогаллиевых систем, изучение их физико-химических свойств (методами физической адсорбции азота, ТПД NH_3 , ИКС адсорбированного пиридина и селективной адсорбции индикаторов) и состояния активного компонента (РФА, СЭМ, температурно-программируемое восстановление (ТПВ) H_2); 3) исследование активности, селективности и стабильности действия катализаторов в реакции неокислительного дегидрирования изобутана; 4) построение кинетической модели, отражающей механизм и основные закономерности протекания процесса дегидрирования на алюмогаллиевых катализаторах.

Достоверность результатов диссертационной работы основывается на применении современных приборов и физико-химических методов исследования, воспроизводимости, повторяемости и согласованности экспериментальных данных между собой.

На защиту выносятся следующие положения:

1 Влияние технологии получения гиббсита на фазовый состав продуктов его термоактивации.

2 Зависимости физико-химических и каталитических характеристик алюмогаллиевых систем от содержания галлия, температуры обработки и режима работы реактора (циклический, непрерывный).

3 Кинетическая модель, описывающая превращение изобутана по целевому маршруту дегидрирования с образованием изобутена и сопутствующих реакций (крекинга, изомеризации изобутана в н-бутан и дегидрирования н-бутана), протекающих в присутствии алюмогаллиевого катализатора.

4 Влияние микродобавок платины и калия (I) на каталитические свойства алюмогаллиевых систем в реакции дегидрирования изобутана.

Апробация работы

Отдельные результаты работы были представлены на XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 10–12 декабря 2014 г.); Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 19–20 марта 2015 г.); XII Европейском конгрессе по катализу – EuroCat XII (Казань, 30 августа–4 сентября 2015 г.); II Международной научно-технической конференции с участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 14–16 октября 2015 г.); 71-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2017» (Москва, 18–20 апреля 2017 г.); IV научной конференции «Боресковские чтения» (с международным участием) (Новосибирск, 19–21 апреля 2017 г.); Международной научной конференции «Интенсификация процессов в химии, нефтехимии и нефтепереработке» (Санкт-Петербург, 18–19 сентября 2017 г.); IV Международной научно-технической конференции участием молодых ученых (Санкт-Петербург, 25–27 октября 2017 г.).

Личный вклад соискателя

Автор диссертации принимал участие в постановке цели и планировании исследования, выполнял поиск и систематизацию литературных данных, занимался синтезом катализаторов, проведением физико-химических методов исследования, таких как ДТА, ТПД, ТПВ, ИКС адсорбированного пиридина, МЛД; принимал участие в сборке и отладке установок для регидратации продуктов ТА гиббсита и исследования кинетики, выполнял хроматографический анализ и обработку полученных данных; совместно с профессором, д.х.н. Д. Ю. Мурзиным осуществлял подготовку статей к публикации в зарубежных журналах; представлял полученные результаты на российских и международных конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК; 8 тезисов и материалов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста; состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованных источников; включает 58 рисунков, 28 таблиц, 10 приложений и 274 наименования источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Алкены: получение и применение

Легкие алкены, ввиду своего широкого применения для создания более сложных органических соединений, включая полимеры (полиэтилен, полипропилен), кислородсодержащие соединения (этиленгликоль, ацетальдегид, ацетон, оксид пропилена) и интермедиаты (этилбензол, пропионовый альдегид), являются одними из самых важных соединений в химической промышленности [1–9], а производство синтетических каучуков было и остается одной из наиболее развитых ее отраслей [10].

Спрос на данное сырье значительно увеличился в последние годы. Ожидается, что мировой рынок производства изобутена будет расти со среднегодовым темпом роста (СГТР) более 4% до 2022 г., главным образом из-за растущего спроса на каучук в автомобильной промышленности [3].

Рост спроса на пропен также продолжается стабильными темпами: СГТР в период 2012–2018 гг. составлял ~ 4%. Прогнозируется, что производство полипропилена увеличится на 4,6%, поскольку оно продолжает охватывать новые виды потребительского использования и вытесняет более дорогие и токсичные полимеры (полистирол, поливинилхлорид) в некоторых других отраслях [2].

Основными источниками получения легких алкенов являются пиролиз (SC – Steam Cracking) нефти и сжиженных углеводородных газов (СУГ), а также каталитический крекинг (FCC – Fluid Catalytic Cracking) тяжелых нефтяных фракций.

Во всем мире пиролизом производится ~ 50% пропена в качестве побочного продукта [2]. Доля его будет уменьшаться из-за перехода некоторых установок на более легкое сырье. Для сравнения, в 2007 г. менее чем 3% пропена производилось методами, отличными от FCC и SC [9, 11]. Такая тенденция особенно сильна в США, где цены на сжиженный газ и ШФЛУ остаются низкими, и в Европе, где импортное легкое сырье становится все более распространенным. Некоторые установки пиролиза из Азиатско-Тихоокеанского региона также начали использовать ШФЛУ по мере поступления его в регион.

Вследствие этого процессы крекинга не могут соответствовать ежегодно растущему спросу на алкены; поэтому существует необходимость в процессах каталитического дегидрирования, которые являются наиболее селективным способом получения алкенов из малореакционноспособного и недорогого насыщенного сырья. Десятки новых установок запланированы или уже строятся во всем мире. Большинство этих новых планируемых к

строительству в США и Китае установок будут использовать технологии Catofin (McDermott International) [12] и Oleflex (Honeywell UOP) [13].

На данный момент известно, что число установок Catofin в мире составляет ~ 20 [14], Oleflex – 30 [15]. Россию на мировом рынке представляет отечественная компания Yarsintez (ОАО НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль), которая имеет совместные права на процесс с итальянской компанией Snamprogetti SpA [16]. Насчитывается около восьми предприятий в России и ОАЭ, которые используют технологию Ярсинтез для производства изобутена.

1.2 Общие сведения о процессах и катализаторах дегидрирования

1.2.1 Термодинамика и равновесие реакции дегидрирования алканов

С химической точки зрения, дегидрирование – это реакция, с помощью которой легкие алканы можно перевести в соответствующие алкены. С точки зрения термодинамики, реакция дегидрирования ограничена и весьма эндотермична [17], т.е., согласно принципу Ле Шателье, для достижения высокой степени превращения требуются высокая температура и/или низкое парциальное давление алкана.

Только при температурах выше 500 °С возможно добиться степени превращения алкана > 50% (при давлении 1 бар); при этом выбор температуры зависит от длины углеродной цепи. Для дегидрирования изобутана ($\Delta H_{298}^0 \approx 118$ кДж/моль) потребуется подвод меньшего количества энергии, чем для дегидрирования этана ($\Delta H_{298}^0 \approx 137$ кДж/моль), чтобы достичь достаточной глубины превращения алкана (Рисунок 1) [9, 10].

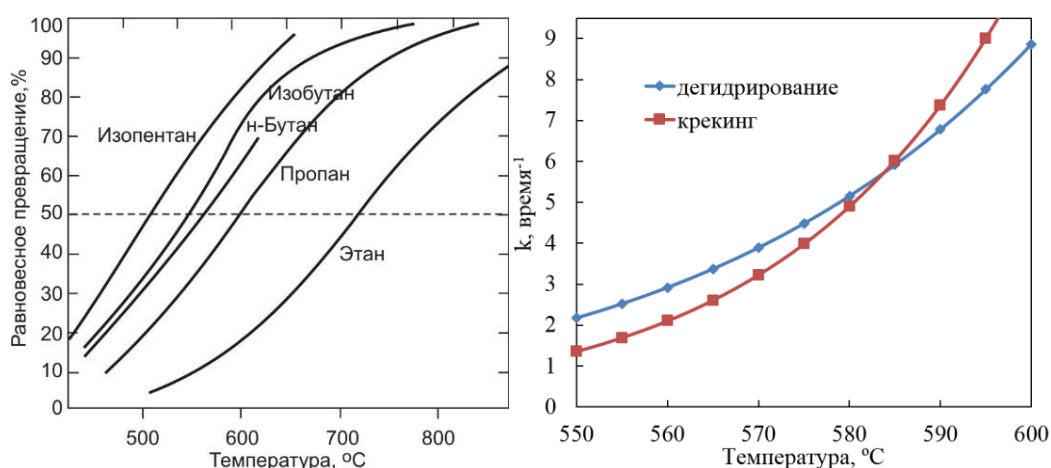


Рисунок 1 – Зависимость равновесных степеней превращения алканов в алкены при 1 атм [10, 18] и константы скорости дегидрирования и крекинга н-бутана от температуры

Однако повышение температуры дегидрирования с целью увеличения степени превращения приводит к более интенсивным побочным реакциям. Такие побочные реакции имеют более высокую энергию активации, чем дегидрирование. Например, для крекинга н-бутана энергия активации ≈ 250 кДж/моль, а для его дегидрирования в н-бутены она существенно ниже и составляет 168–184 кДж/моль [17, с. 453]. Отсюда следует, что с ростом температуры скорость побочных реакций будет возрастать быстрее, чем скорость основной реакции (Рисунок 1). При этом важны не только значения энергии активации, а также отношение констант скоростей для данных реакций. По этой причине процессы дегидрирования углеводородов проводят в присутствии катализаторов. Применение катализаторов позволяет достичь высокой скорости реакции дегидрирования при сравнительно низких температурах, оптимальный предел которых ограничен условиями термодинамического равновесия для каждого конкретного углеводорода, когда вклад нежелательных побочных реакций еще незначителен.

Как отмечено выше, дегидрирование целесообразно проводить при пониженных давлениях, но иногда удобно разбавлять реакционную смесь инертным газом или перегретым водяным паром, если нет в последнем случае отравления катализатора.

Равновесие реакции можно сдвинуть к более высоким степеням превращения алканов также путем селективного сжигания водорода (SHC – selective hydrogen combustion), при котором к реагентам добавляется окислитель. Предпочитаются сравнительно мягкие окислители, такие как CO_2 , поскольку использование кислорода может привести к сгоранию и углеводородов. При окислительном дегидрировании образуется большое количество теплоты, что компенсирует эндотермичность реакции дегидрирования.

Другой способ отвода водорода заключается в добавлении к катализатору вещества-источника кислорода, например, оксида церия, который после восстановления, повторно окисляется в процессе регенерации [19].

Еще один способ заключается в использовании проницаемой мембраны для водорода в целях удаления его из системы. Однако термоустойчивость таких мембран не высока, поэтому данный способ больше подходит для дегидрирования изобутана [20–22].

1.2.2 Побочные реакции при дегидрировании алканов

Баланс между дегидрированием и побочными реакциями весьма сложен. Могут происходить три основных типа побочных реакций: крекинг, гидрогенолиз и изомеризация.

Крекинг приводит к расщеплению алкана с образованием двух углеводородов – алкана и алкена с меньшей длиной цепи, чем была изначально. Термический крекинг в условиях реакции дегидрирования почти не протекает. Для него, помимо высокой температуры (450–750 °С),

требуется повышенное давление (5–70 бар). С увеличением давления возрастает скорость вторичных превращений продуктов разложения (полимеризация, алкилирование, перераспределение водорода). Таким образом, с повышением давления уменьшается выход газообразных продуктов распада и увеличивается количество продуктов уплотнения. Это подтверждается составом продуктов парофазного крекинга (крекинг при низком давлении) и термического крекинга под давлением [23, с. 70].

Термический крекинг происходит с промежуточным образованием радикалов, которые перестраиваются в алкан и алкен. Каталитический крекинг отличается от термического тем, что он требует катализатора, который при этом должен быть кислотой Бренстеда и Льюиса, и проходить с образованием промежуточного карбокатиона, хотя также приводит к образованию алкана и алкена [24–26].

В случае гидрогенолиза, добавление водорода при разрушении связи C-C в алкане приводит к образованию двух алканов с меньшей длиной цепи. Т.к. для гидрогенолиза алканов требуются адсорбированные атомы водорода или их соединения вида C_xH_y [27, 28], считается, что эта реакция катализируется центрами металла.

Изомеризация представляет собой перестройку атомов внутри молекул. Изомеризация может протекать через промежуточный карбокатион, полученный на Бренстедовском кислотном центре, или через адсорбированную частицу на металле [25, 29, 30].

Тем не менее, все побочные реакции вызываются специфическими центрами, которые не являются необходимыми для дегидрирования, а значит, высоких выходов алкенов можно достичь «конструированием» катализатора. Например, реакции крекинга катализируются центрами кислот Бренстеда, в то время как кластеры платины активны в реакциях гидрогенолиза, крекинга и изомеризации [31].

Дополнительный осложняющий фактор заключается в том, что алкены гораздо активнее соответствующих им алканов, что также может привести к нежелательным вторичным реакциям, в том числе коксообразованию, которое только усиливается с повышением температуры реакции. Следовательно, производительность катализаторов дегидрирования постепенно ухудшается с увеличением срока службы, что делает необходимой регулярную регенерацию катализаторов для сохранения достаточной активности

Таким образом, при выборе условий проведения промышленного дегидрирования следует искать компромисс между селективностью по целевому продукту и степенью превращения алкана.

1.2.3 Технологии дегидрирования алканов

В настоящее время известен ряд коммерческих технологий дегидрирования легких алканов, ведущими лицензиарами которых являются такие известные компании, как McDermott International (США) [12], Honeywell UOP (США) [13], ThyssenKrupp AG (Германия) [32], Linde AG-BASF (Германия) и Yarsintez-Snamprogetti (Россия-Италия). Таким образом, каталитическое дегидрирование изобутана и пропана в промышленных условиях основано на пяти базовых процессах: «Catofin», «Oleflex», «STAR», «Linde PDH» и «Ярсинтез» (за рубежом «FBD»), сведения о которых обобщены в Таблице 1 [9, 10, 33–36].

Данные процессы дегидрирования алканов можно классифицировать в соответствии с типом катализатора, конструкцией реактора, а также способом подвода тепловой энергии.

Факторы, которые существенно влияют на технологическое и конструктивное оформление процессов дегидрирования, следующие [10]:

- необходимость подвода большого количества тепла в зону реакции из-за эндотермического характера реакций;
- обеспечение высокой температуры для достижения рентабельных степеней превращения;
- малое время контакта для получения высокой селективности;
- необходимость выжигания коксовых отложений, образующихся в процессе дегидрирования, или создания катализаторов, устойчивых к коксу;
- необходимость быстрого охлаждения продуктов реакции для предотвращения протекания реакции полимеризации и крекинга.

Существует ряд технологических приемов, направленных на преодоление существующих ограничений. В некоторых технологических вариантах дегидрирование проводят при атмосферном давлении (Ярсинтез). Однако, как отмечено выше, снижение парциального давления углеводородов является эффективным способом увеличения выхода целевых продуктов. С этой целью дегидрирование проводят под вакуумом (Catofin) или при разбавлении сырья водяным паром (STAR и Linde PDH). Окислительное дегидрирование или другие способы связывания образующегося водорода в H_2O , H_2S или HI не нашли практического применения.

Процессы дегидрирования алканов проводят либо в реакторах с кипящим слоем катализатора с циркуляцией микросферического катализатора по контуру реактор–регенератор (Ярсинтез), либо с движущимся слоем сферического катализатора (Oleflex), либо в стационарном слое катализатора в трубчатых реакторах (Catofin, STAR, Linde PDH). Режим работы реактора в значительной степени зависит от типа используемого катализатора.

Таблица 1 – Основные промышленные технологии дегидрирования [9, 10, 33–36]

Процесс	Catofin	Ярсинтез (FBD)	Oleflex	STAR	Linde PDH
Лицензиар	McDermott International	SnamProgetti SpA и Yarsintez	Honeywell UOP	ThyssenKrupp AG	Linde AG и BASF
Реактор	Адиабатический с неподвижным слоем катализатора	Реактор кипящего слоя	Адиабатический с движущимся слоем катализатора	Реактор дегидрирования + адиабатический окси-реактор	Трубчатый с неподвижным слоем катализатора
Рабочий режим	Циклический	Непрерывный (катализатор циркулирует от нижней части реактора до верхней части регенератора)	Непрерывный (с чередованием циклов в системе реакторов)	Циклический	Циклический
Катализатор	18–20 мас. % $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ промотированный 1–2 мас. % Na или K	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с щелочным промотором	0,3 мас. % Pt и 1–2 мас. % Sn / Al_2O_3 промотированный 0–1 мас. % Na или K	Pt-Sn на $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Pt/Sn на ZrO_2
Подвод тепла	Тепло, образованное при регенерации	Тепло, добавленное при регенерации	Межстадийный обогрев	Обогрев реактора дегидрирования	Обогрев реактора дегидрирования
Время цикла: дегидрирование – регенерация	15–30 мин	Непрерывно	Непрерывно	8 ч	540 ч
Температура (°C)	590–650	550–600	550–620	550–590	
Давление (атм)	0,3–0,5	1,1–1,5	2–5	5–6	> 1
Разбавитель/ углеводород, моль/моль	0	0	1 (H_2)	2 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$)	
Степень превращения пропана, %	48–65	40	25–40	30–40	30
Селективность C_3H_6 , мол. %	82–87	89	89–91	80–90	30
Степень превращения изобутана, %	60–65	≈50	45–55	45–50	
Селективность i- C_4H_8 , мол. %	92–94	> 90	91–92	85–90	

По своей продолжительности процессы дегидрирования делятся на процессы с чередованием циклов дегидрирование–регенерация (Catofin, STAR, Linde PDH) и на процессы, проводимые в непрерывном режиме (Ярсинтез, Oleflex). Продолжительность стадии дегидрирования зависит от теплосодержания слоя катализатора, которое быстро уменьшается из-за эндотермического характера реакции. В последние годы для увеличения теплоаккумулирующей способности, в слой катализатора в процессе Catofin добавляют теплогенерирующий и инертный в дегидрировании материал (например, CuO на корунде или шпинели) [37].

Для подвода тепла в зону реакции в зависимости от типа используемого катализатора используют: прямой и промежуточный разогрев исходного сырья; разогрев катализатора в процессе регенерации; подачу перегретого водяного пара в реакционный поток; сжигание топлива в межтрубном пространстве.

1.2.4 Катализаторы дегидрирования алканов

Сила связи между водородом и металлическими поверхностями увеличивается с увеличением вакантных d-орбиталей [38]. Максимальная каталитическая активность не будет достигнута, если связь слишком сильна, поскольку продукты не смогут десорбироваться с поверхности. Следовательно, максимум каталитической активности происходит, когда есть приблизительно одна вакантная d-орбиталь на атом. Исходя из этого предположения, наиболее активными металлами для реакций с участием водорода обычно являются Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir и Pt, а V, Cr, Nb, Mo, Ta и W, каждый из которых имеет большое количество свободных d-орбиталей, являются относительно неактивными в результате сильной адсорбции реагентов и/или продуктов. Однако, как известно, есть исключения, поскольку оксиды Mo и Cr довольно активны в большинстве реакций дегидрирования.

Как показано в Таблице 1, коммерческие катализаторы дегидрирования низших алканов основаны на использовании платины или оксида хрома в качестве активного компонента. Катализаторы этих типов дают разные побочные продукты и требуют различной обработки для регенерации. Кроме того, различаются и факторы, ответственные за необратимую дезактивацию каждого типа катализатора [9, 35].

Несмотря на многочисленные исследования и улучшения в обоих типах коммерческих катализаторов, некоторые экономические, экологические или технологические проблемы все еще предстоит преодолеть.

Отработанные алюмохромовые катализаторы дегидрирования углеводородов содержат в составе высокотоксичные соединения хрома (VI) от 0,1 до 1,5 мас. %, что ограничивает их применение в качестве вторичного сырья [39, 40]. В связи с этим, отработанный

алюмохромовый катализатор, как правило, не используется и складывается в подземных бункерах, что делает потенциально возможным попадание токсичного шестивалентного хрома в водные объекты и почву.

Несмотря на то, что разработан способ обезвреживания отработанных алюмохромовых катализаторов растворами с гидразином, он также не безопасен [41].

Совсем иная проблема связана с платиносодержащими катализаторами. Движущийся слой с идеальной сферической формой носителя, разбавление сырья водородом и регенерация с использованием хлора являются весьма дорогостоящими.

Именно поэтому существует постоянная потребность в разработке новых катализаторов дегидрирования алканов. Подробный обзор промышленных и альтернативных катализаторов дегидрирования низших алканов приведен в [9].

В последние годы катализаторы на основе оксида галлия, как нанесенные, так и нет, привлекают интерес в качестве потенциальных кандидатов для дегидрирования низших алканов.

Дегидрирующая способность оксида галлия была впервые обнаружена в конце 1980-х годов, когда его включили в цеолит ZSM-5 для реакций ароматизации (Рисунок 2) [5]. В настоящее время установлено, что частицы Ga активируют реакции как дегидрирования, так и крекинга, в то время как цеолит способствует только крекингу [42]. Следовательно, введение Ga в цеолитную структуру оказывает синергетический эффект, что приводит к значительному увеличению селективности к ароматическим соединениям.

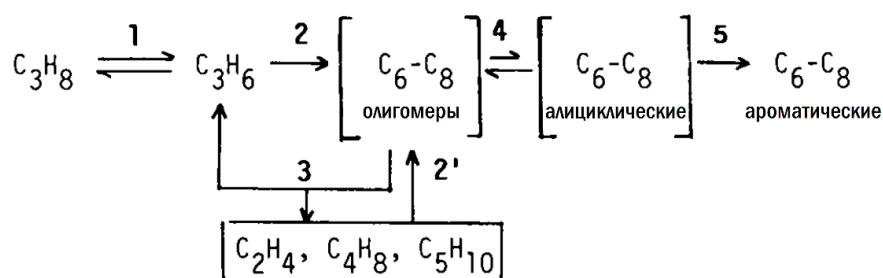


Рисунок 2 – Схема реакций, протекающих при ароматизации пропана на H-ZSM-5. Скобки для C₆-C₈ означают, что эти соединения термодинамически неблагоприятны и появляются в следовых количествах [5]

Большой интерес представляет применение катализаторов на основе Ga₂O₃ для окислительного дегидрирования C₂-C₃ алканов [43], который был вызван открытием Накагавы и др. исключительно высокой активности массивного Ga₂O₃ в дегидрировании этана в присутствии CO₂ [44, 45]. Причем оксид галлия проявляют гораздо более высокую активность, чем Cr₂O₃ и Fe₂O₃, а Al₂O₃ и SiO₂ практически неактивны для этой реакции [46].

Примечательно, что реакционная способность этих оксидов при дегидрировании согласуется с результатами проведения реакций H/D обмена на них [47], в которых Ga₂O₃ совместно с оксидами хрома и цинка проявил наибольшую активность.

Среди полиморфных модификаций оксида галлия β-фаза, помимо того, что является наиболее стабильной формой, также проявляет наибольшую активность в дегидрировании как в присутствии, так и в отсутствие CO₂ [48].

Тем не менее, очень небольшое число исследований опубликовано по неокислительному дегидрированию C₄ алканов на катализаторах с Ga₂O₃, обзор которых представлен в виде Таблицы 2, что делает данное исследование актуальным и новым.

Таблица 2 – Обзор галлийсодержащих катализаторов, описанных в литературе; условий дегидрирования бутанов и показателей активности для них

Катализатор	Ga (мас. %)	Состав сырья (об. %)	T (°C)	Объемная скорость (ч ⁻¹)	Степень превращения (%)	Селективность (%)	Ссылка
0,5Ga/SAPO-11	0,5	N ₂ = 45,45; H ₂ = 45,45; н-C ₄ H ₁₀ = 9,1	500	–	~ 20	~ 75	[49]
Ga ₂ O ₃	74,4	N ₂ = 85,7; и-C ₄ H ₁₀ = 14,3	560	210	43	65	[50]
ZnO–Ga ₂ O ₃	11,7				65	84	
Ga ₁₀ Zr ₉₀ O _x	7,8	N ₂ = 60; и-C ₄ H ₁₀ = 40	550	–	13	80	[51]
10Ga/Al ₂ O ₃	10	N ₂ = 80; н-C ₄ H ₁₀ = 20	550	–	17	57	[52]
0,72Ga–0,66Pd/Al ₂ O ₃	0,72	H ₂ = 90; н-C ₄ H ₁₀ = 10	500	–	–	100	[53]
Примечание – Все значения степени превращения и селективности представлены в тех же единицах (мас. или мол. %), в которых они приведены в литературе							

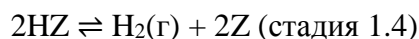
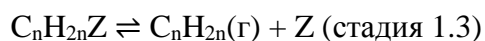
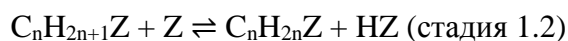
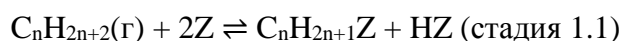
1.2.5 Механизм реакций дегидрирования алканов

Несмотря на большую практическую важность реакций дегидрирования алканов, механизм этих реакций требует дальнейшего изучения. Связано это как с большим разнообразием применяемых для дегидрирования катализаторов, так и с тем, что все известные катализаторы в большей или меньшей степени дезактивируются в процессе реакции из-за образования коксовых отложений.

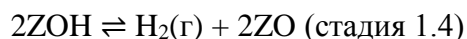
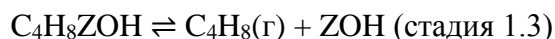
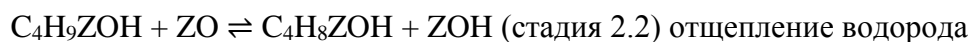
Все имеющиеся в литературе сведения на счет механизма можно найти в достаточно ранних работах и они, как правило, основаны на общих подходах к пониманию гетерогенных каталитических реакций [16, 54]. При рассмотрении механизмов дегидрирования часто используют представления о механизме обратной реакции гидрирования. В целом процессы дегидрирования и гидрирования относятся к типу гомолитических превращений.

Детальные исследования механизма реакции дегидрирования с целью установить промежуточные поверхностные соединения проводились на Pt и Pt-Sn катализаторах с использованием изотопов [55], инфракрасной спектроскопии [56–60], квантово-химических расчетов [61–63], микрокалориметрии [64, 65].

Большинство экспериментальных результатов показывают, что дегидрирование легких алканов происходит по обратному механизму Хориути-Поляни, впервые предложенному для реакций гидрирования [66], который состоит из четырех основных этапов: диссоциативная адсорбция алкана (стадия 1.1), вторичный разрыв связи C-H (стадия 1.2) и последующая десорбция алкена и водорода (стадии 1.3 и 1.4). Такой механизм можно представить в следующем виде (где Z – активный участок поверхности, например, Pt):



В случае металлоксидного катализатора механизм выглядит следующим образом (где ZO – это активный центр, в котором Z = металл, O = кислород):



Оба представленных механизма похожи за исключением начальной стадии.

Важную роль играет адсорбция (хемосорбция) реагентов на активных центрах, при которой за счет электронных переходов с участием катализатора ослабляются или полностью разрушаются химические связи в адсорбированной молекуле.

Этот механизм следует так называемой кинетике Ленгмюра, где все участки поверхности катализатора считаются идентичными. Примечательно, что диссоциативная адсорбция алкана (стадия 1.1) [67–69], либо вторичный разрыв связи C-H (поверхностная реакция) (стадия 1.2) [48, 70–73] предложены в качестве лимитирующих стадий реакции дегидрирования.

Нет никаких свидетельств серьезных фундаментальных различий в механизме реакций на металлоксидных катализаторах и благородных металлах, хотя исследования механизмов с участием металлоксидных катализаторов встречаются реже. Считается, что способность к хемосорбции водорода и углеводородов у оксидных катализаторов меньше, чем у металлов [17].

Предполагается, что механизм дегидрирования на катализаторах с оксидом хрома несколько отличается, а именно, что в реакции участвуют как атомы хрома, так и атомы

кислорода [74, 75]. Информация относительно лимитирующей стадии на алюмохромовом катализаторе противоречива: адсорбция алканов предложена для дегидрирования изобутана [76, 77], а поверхностная реакция адсорбированной алкильной группы для дегидрирования пропана и н-бутана [74, 78, 79].

Что касается катализаторов на основе оксида галлия, то расчеты методом ТФП (теория функционала плотности) на идеальной поверхности Ga₂O₃ (100) показали [80], что механизм дегидрирования пропана аналогичен механизму, предложенному для дегидрирования этана на CrO_x катализаторах [69, 81, 82]. Активация С-Н связи происходит с участием радикала, который может адсорбироваться на катионном центре Ga в виде алкильных частиц или непосредственно подвергаться второй стадии расщепления С-Н. Кроме того, обнаружено, что десорбция как водорода, так и алкена энергетически неблагоприятна, что объясняет быстрое коксование и относительно низкую активность массивных катализаторов дегидрирования на основе GaO_x.

1.2.6 Кинетика реакций дегидрирования

Скорость реакций дегидрирования, как и для других гетерогенно-каталитических процессов, в общем случае может зависеть как от диффузионных, так и собственно каталитических факторов [17]. В большинстве случаев кинетика дегидрирования описывается уравнением для стадийных реакций на идеальной поверхности в предположении, что лимитирующей стадией является стадия 1.2 [74, 83]. Если обозначить через *b* адсорбционные коэффициенты и через *P* парциальные давления реагентов, то для обратимой реакции дегидрирования изобутана при мономолекулярном превращении сорбированного вещества получается скорость (*r*) равная [17]:

$$r = k \frac{P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} P_{H_2} / K_p}{1 + b_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + b_{C_4H_8} P_{C_4H_8} + b_{H_2} P_{H_2}}. \quad (1)$$

При бимолекулярном взаимодействии хемосорбированного вещества с незанятыми активными центрами поверхности получается уравнение вида Ленгмюра-Хиншельвуда:

$$r' = k' \frac{P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} P_{H_2} / K_p}{(1 + b_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + b_{C_4H_8} P_{C_4H_8} + b_{H_2} P_{H_2})^2}. \quad (2)$$

В зависимости от величины адсорбционных коэффициентов эти уравнения часто упрощаются. Хемосорбция продукта C₄H₈ обычно намного сильнее, чем насыщенного соединения C₄H₁₀ и водорода, поэтому в знаменателе уравнений нередко пренебрегают не только единицей, но и другими слагаемыми, кроме произведения *b*_{C₄H₈} *P*_{C₄H₈}. Таким образом, для скорости дегидрирования н-бутана в 1-бутен экспериментально получается уравнение, указывающее на торможение процесса алкеном [16]:

$$r = k \frac{P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} P_{H_2} / K_p}{P_{C_4H_8}}. \quad (3)$$

Известны различные другие типы кинетических моделей [76, 77, 84–86]. Эти модели основаны на возможных механизмах дегидрирования с разными стадиями, определяющими скорость реакции. Согласно результатам кинетического моделирования для дегидрирования изобутана, лучшее соответствие экспериментальным данным дают модели, которые описывают адсорбцию или поверхностную реакцию в качестве лимитирующей стадии [75].

Наиболее простая модель основана на использовании обратной реакции, для которой уравнение скорости соответствует стехиометрии, а константа скорости зависит от температуры по уравнению Аррениусу:

$$r = k(P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8}P_{H_2}}{K_p}). \quad (4)$$

Эта модель игнорирует побочные реакции и чаще всего используется для гомогенных реакций.

Также предложена модель, аналогичная модели Ленгмюра-Хиншельвуда (Хаппель и др. [77]). Эта модель предполагает адсорбцию в качестве стадии, определяющей скорость, что приводит к следующему кинетическому выражению:

$$r = k' \frac{P_{C_4H_{10}}^{-b_{C_4H_8}} b_{H_2} P_{C_4H_8} P_{H_2} / K_p b_{C_4H_{10}}}{1 + b_{C_4H_8} P_{C_4H_8} + b_{H_2} P_{H_2}}. \quad (5)$$

Имеются другие примеры, когда лимитирующей стадией считают хемосорбцию [76, 84–86].

Кажущаяся энергия активации процессов дегидрирования довольно высока: для превращения изобутана в изобутен на алюмохромовом катализаторе она достигает около 140 кДж/моль. Это определяет сильную зависимость скорости дегидрирования от температуры.

1.3. Синтез и свойства галлийсодержащих катализаторов

1.3.1 Химия галлия

1.3.1.1 Важнейшие области применения галлия

Галлийсодержащие материалы все чаще используются в различных отраслях промышленности. Около 97% произведенного галлия используется для получения соединений с полупроводниковыми свойствами – нитрида [87] и арсенида галлия [88]. Кроме того, материалы, содержащие оксид галлия, обладают оптическими, люминесцентными и электрическими свойствами, благодаря чему рассматриваются в качестве перспективных материалов для оптоэлектронных устройств, таких как экраны дисплеев, оптические излучатели и солнечные батареи [89, 90].

Поликристаллические тонкие пленки оксида галлия являются перспективными материалами для производства стабильных высокотемпературных газовых сенсоров для детектирования водорода и восстанавливающих газов [91–94].

Катализаторы, содержащие галлий, нанесенный на оксидные носители или инкапсулированный в высококремнистые цеолиты, активны в различных реакциях превращения углеводородов. Ga-ZSM-5 является эффективным катализатором в реакции ароматизации легких алканов и используется в так называемом CYCLAR процессе, разработанным совместно компаниями BP (ранее называлась «British Petroleum») и Honeywell UOP [6, 95, 96].

Также обнаружено [97–100], что галлийсодержащие катализаторы промотируют восстановление NO углеводородами.

1.3.1.2 Нахождение в природе и получение

Галлий – один из наиболее распространенных редких элементов [101]. Галлий не образует больших скоплений, что связано с близостью его кристаллохимических свойств со свойствами главных породообразующих элементов (Al, Fe и др.) и широкой возможности изоморфизма с ними.

Основной источник галлия – алюминатные растворы, получаемые при переработке глинозема и содержащие до 250 мг/л галлия [102]. После отделения основной массы алюминия галлиевый концентрат осаждается, например, карбонизацией (пропусканием CO_2), затем он обрабатывается водой в автоклаве или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате большая часть галлия переходит в раствор. Карбонизацией полученного раствора осаждают вторичный концентрат галлия (~ 1% Ga_2O_3), который растворяют в щелочи, обрабатывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и электролизом этого раствора (1,5–2 г/л Ga_2O_3 и ~ 60 г/л Al_2O_3) выделяют металлический галлий.

При переработке бокситов по способу Байера, галлий концентрируется в маточных растворах (остающихся после отделения основной массы Al), из которых его выделяют электролизом на ртутном катоде. Образовавшуюся при этом натриево-галлиевую амальгаму (до 1% Ga) разлагают водой или раствором щелочи, и из полученного раствора галлий выделяют электролитически. Вместо электролиза на ртутном катоде можно выделять галлий его цементацией (вытеснением ионов одного металла из раствора другим металлом) на амальгаме Na.

Разработан способ выделения галлия из алюминатных растворов путем его цементации на галламе алюминия при 80 °С. Для выделения галлия галламу разлагают водой.

Кроме того, перспективен метод экстракции галлия из алюминатных растворов фенолами. Источниками для получения галлия могут служить также продукты переработки железных, титановых, германиевых и других руд.

1.3.1.3 Производство и экономическая статистика

Ведущими продуцентами первичного галлия являются Китай, Германия, Япония, Казахстан и Украина [103]. Данные по производству первичного галлия на большинстве предприятий конфиденциальны, поэтому ежегодные объемы его производства с трудом поддаются оценке. Оценка геологической службы США [104] по производству первичного (в качестве побочного продукта при производстве оксида алюминия) и рафинированного галлия, включая переработку скрапа (металлические отходы), представлена в Таблице 3.

Таблица 3 – Производство галлия (т), согласно данным US Geological Survey [104]

Год	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Первичное производство	111	79	182	292	273	280
Рафинированное производство	135	118	161	378	354	н/д
Примечание – н/д – нет данных						

Производственные мощности по производству первичного галлия в Китае, по некоторым оценкам [105], возросли с одной трети до 80% от общемирового объема в период между 2009 и 2013 гг. Значительное количество галлия производится также в России, Венгрии и Словакии. В США первичный металл не производится [103].

Производителей галлия в мире немного. Лидером принято считать компанию GEO Gallium (дочерняя компания американской фирмы GEO Specialty Chemicals), чьи мощности по извлечению галлия из алюминатных растворов в производстве глинозема расположены на предприятиях в Германии и Франции (выпуск 50 т металла в год), и в Австралии (проектное производство – 50 т/год) [103]. Японская фирма Dowa Metals&Mining является единственным в мире производителем первичного галлия из цинковых концентратов. Ее мощности оцениваются на уровне 20 т/год. В целом, Dowa Metals&Mining контролирует 40% японского рынка и 27% мирового. В Украине Николаевский глиноземный завод (владелец – Швейцарская компания Glencore [106]) перерабатывает бокситы по методу Байера, импортируемые из-за рубежа. На этом заводе выпуск галлия в 2006 г. составлял 12 т. Вторичное производство, особенно в Японии, является важной частью мирового предложения [107].

В России источниками галлия служат продукты глиноземного производства: бокситы (60–65%) и нефелины (35%); в ограниченном объеме используются отходы свинцово-цинкового производства. Себестоимость получения галлия из полиметаллических руд в 6–8 раз выше себестоимости металла из бокситов и нефелина. Производство технического галлия освоено на заводах: алюминиевых – Волховском, Уральском, Надвоицком и Кандалакшском; глиноземных – Бокситогорском, Пикалевском и на Челябинском цинковом заводе [108].

Холдинг «РУСАЛ» способен выпускать до 6,5 т галлия в год благодаря мощностям Ачинского (1,5 т) и Бокситогорского (5 т) глиноземных комбинатов. Компания «СУАЛ» может производить около 11 т металла, располагая мощностями Пикалевского глиноземного (9 т) и Уральского алюминиевого (2 т) заводов [109].

1.3.2 Свойства оксида галлия

1.3.2.1 Полиморфизм

Валентность оксидов галлия может быть (III) Ga_2O_3 , (II) GaO и (I) Ga_2O ; два последних оксида – термодинамически нестабильны в твердом состоянии [111]. Все попытки получить GaO потерпели неудачу, а Ga_2O можно получить только в виде аморфного вещества коричневого цвета по реакции $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{Ga} = 3\text{Ga}_2\text{O}$.

Подобно оксиду алюминия, Ga_2O_3 может образовывать несколько различных полиморфных фаз, обозначаемых как α -, β -, γ -, δ - и ϵ - [112–114]. Сообщалось также о κ - Ga_2O_3 [115]. Условия получения различных фаз оксида галлия представлены в [113, 116]. Термодинамическое описание галлийоксидных систем приведено в [111]. Полиморфные фазы различаются не только по своей кристаллической пространственной группе, но и по координационному числу ионов Ga [117].

Модификация α - Ga_2O_3 со структурой типа корунда [118] образуется в результате разложения нитрата или гидроксида галлия (α - GaOOH) на воздухе от 400 до 500 °С [113]. Эта модификация отличается большой плотностью (6,48 г/см³) [101]. При нормальном давлении и температурах выше 600 °С α -модификация необратимо превращается в β [112, 113, 119, 120].

β - Ga_2O_3 имеет моноклинную структуру, в которой атомы галлия равномерно распределены между тетраэдрической и октаэдрической конфигурациями. Из всех модификаций, β является наиболее распространенной и хорошо изученной. Кроме того, β - Ga_2O_3 является единственной стабильной кристаллической модификацией во всем диапазоне температур до точки плавления (1740±25 °С [111]), в то время как все другие модификации метастабильны и превращаются в β - Ga_2O_3 при температурах выше 750–900 °С [121].

Предполагается, что γ - Ga_2O_3 имеет дефектную кубическую структуру шпинели [122], подобную γ - Al_2O_3 [116] или η - Al_2O_3 [111], которая может быть получена путем прокаливания (при 500 °С) геля оксида галлия, образуемого в результате добавления аммиака к этанольному раствору нитрата галлия [122].

Еще менее изучены δ - и ϵ -модификации. Кубический δ - Ga_2O_3 , структура которого аналогична In_2O_3 , можно приготовить нагреванием остатка выпаренного раствора нитрата галлия при 200–250 °С. При нагревании выше 500 °С δ -модификация превращается в ромбический ϵ - Ga_2O_3 [113].

Таким образом, полиморфизм оксида галлия очень похож на полиморфизм оксида алюминия: α -, β -, γ - и ε - модификации Ga_2O_3 изоморфны α -, θ -, γ - или η - и κ - Al_2O_3 , соответственно, но нет модификации Al_2O_3 , которая бы соответствовала δ - Ga_2O_3 [111]. На Рисунке 3 приведена схема фазовых переходов и условий получения различных форм оксида галлия.

1.3.2.2 Восстановительная способность

Противоречивую информацию можно найти о восстановительной способности Ga_2O_3 .

Восстановление Ga_2O_3 до Ga_2O протекает в вакууме при температуре ~ 500 °С, а восстановление до металлического Ga благоприятно при той же температуре, но при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ менее чем 10^{-5} ; т.е. в условиях, которые достигаются при предварительной обработке водородом и реакции дегидрирования [123].

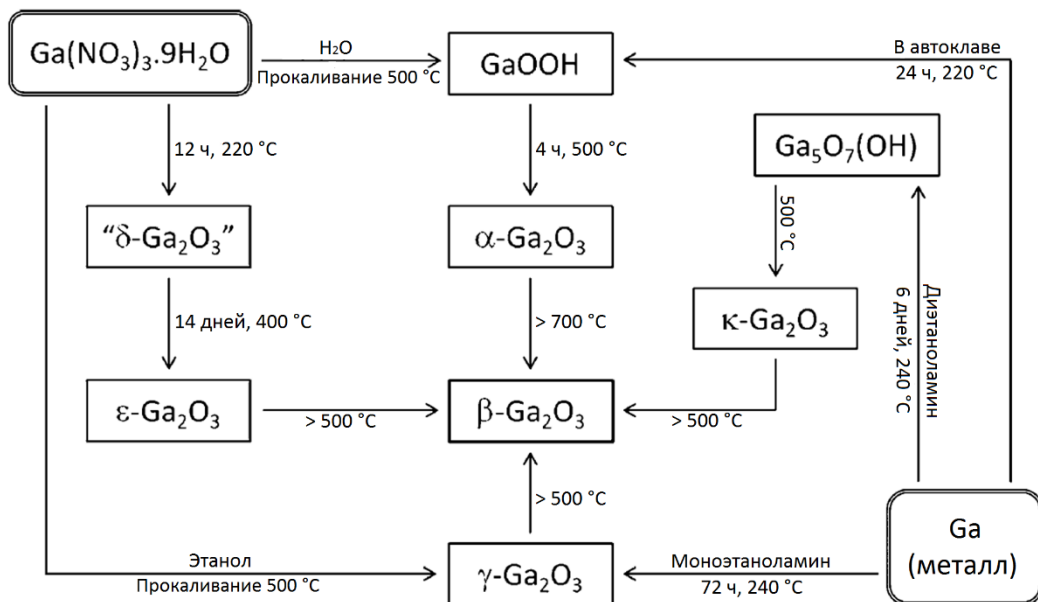


Рисунок 3 – Синтез и взаимопревращение полиморфных модификаций Ga_2O_3 и родственных фаз [115]

Восстанавливаемость четырех полиморфных модификаций оксида галлия изучена с помощью температурно-программируемого восстановления (ТПВ) водородом; результаты которого представлены на Рисунке 4 [48].

Как видно из Рисунка 4, небольшие пики восстановления появляются при температурах выше 200 °С для всех образцов. Это означает, что часть оксида галлия может быть восстановлена в среде H_2 при довольно низкой температуре. Однако количество восстановленного оксида галлия, согласно данным ТПВ, ограничено для всех образцов. После восстановления количество низковалентного оксида галлия в образцах составляет 1–5 мол. % [48]. Кроме того, отмечено, что β - Ga_2O_3 больше не восстанавливается после 6 ч дегидрирования

пропана (в присутствии CO_2) и регенерации. Авторы [48] связывают отсутствие пика восстановления $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, описанное в литературе [124], с низкой удельной площадью поверхности последнего.

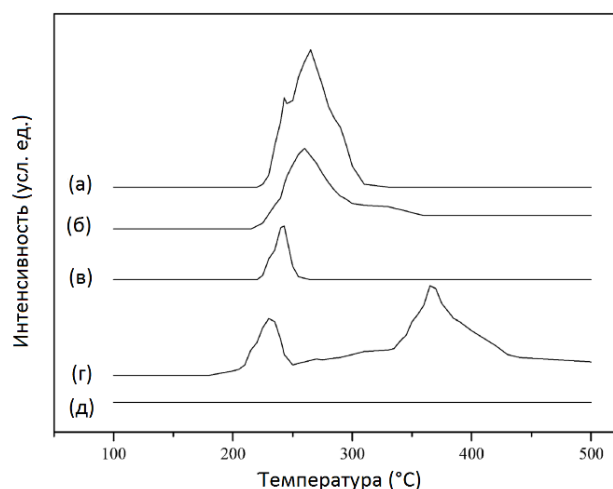


Рисунок 4 – H_2 -ТПВ профили: $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (а); $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (б); $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (в); $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (г); регенерированного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа после 6-ти часовой реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 (д) [48]

1.3.2.3 Химическая активность

Оксид галлия (III) является амфотерным. Полученный при невысоких температурах растворяется при умеренном нагревании в разбавленных минеральных кислотах с образованием солей галлия, а в щелочах – галлатов. После прокаливания выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ оксид галлия взаимодействует только с расплавленными щелочами и гидросульфатами щелочных металлов. При спекании с оксидами или карбонатами других металлов также образует галлаты.

1.3.3 Оксид галлия в дегидрировании

1.3.3.1 Природа активных центров

В литературе, посвященной дегидрированию алканов на Ga_2O_3 , массивном или нанесенном на оксидные носители, считается, что центрами дегидрирования выступают катионы Ga^{3+} .

Исследования различных модификаций оксида галлия методом ТПД NH_3 показали, что на поверхности этих оксидов, в особенности на $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, в изобилии присутствуют кислотные центры средней силы [48]. Основываясь на аналогии оксида галлия с оксидом алюминия, эти кислотные центры должны быть Льюисовскими, образованными путем дегидроксилирования катионов галлия в тетраэдрических положениях [125]. Известно, что ионы Ga, расположенные в тетраэдрических пустотах, существуют в структурах β - и $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и, несомненно, являются

источником кислотности Льюиса. α - и δ - Ga_2O_3 , напротив, состоят только из Ga^{3+} в октаэдрических пустотах, и теоретически образование кислотных центров Льюиса на этих оксидах маловероятно.

Аналогично, путем сравнения результатов измерений ТПД NH_3 с данными по активности различных смешанных оксидов галлия и алюминия ($\text{Ga}_x\text{Al}_{10-x}\text{O}_{15}$) показано, что высокая концентрация кислотных центров Льюиса в форме координационно ненасыщенных тетраэдрических катионов Ga^{3+} является предпосылкой активности дегидрирования (Рисунок 5) [126].

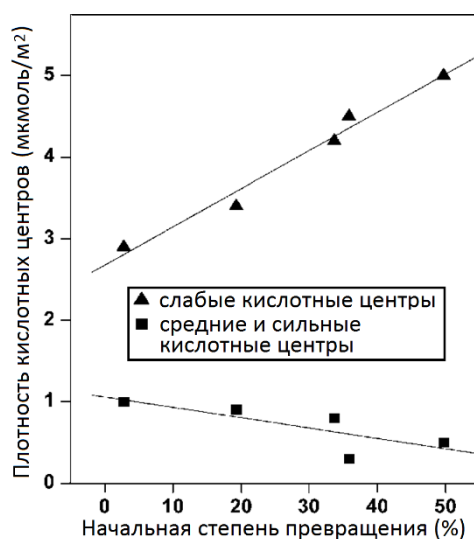


Рисунок 5 – Корреляция степени превращения пропана (через 15 мин после начала реакции) и концентрации кислотных центров Льюиса на катализаторе $\text{Ga}_x\text{Al}_{10-x}\text{O}_{15}$. Для улучшения конверсии использовался CO_2 [126]

Активность в дегидрировании как Льюисовских, так и Бренстедовских кислотных центров выявлена для $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$. Цеолитный носитель имеет низкую концентрацию средних и сильных кислотных центров и относительно высокую концентрацию слабых кислотных центров [127, 128], что способствует получению наиболее стабильного и активного галлийсодержащего катализатора.

Кроме того, вывод о том, что именно кислотные группы катализируют реакцию, следует из результата снижения активности при добавлении калия, который подавляет кислотность [46].

1.3.3.2 Содержание оксида галлия в катализаторах дегидрирования и предшественники активного компонента

Чаще всего галлийсодержащие катализаторы дегидрирования содержат 3,6 мас. % Ga (5 мас. % Ga_2O_3) [127, 129–137], иногда 3 мас. % (4 мас. % Ga_2O_3) [138–143]. Эти количества галлия дают поверхностную концентрацию существенно ниже, чем монослойное покрытие.

Теоретический монослой, рассчитанный по плотности Ga_2O_3 , составляет 20,2, 32,8, 11,4 и 12,2 мас. % Ga_2O_3 для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , соответственно [144]. Имеются также сведения об использовании более низкого (0–2 мас. %) [53, 124, 135, 141] и более высокого содержания галлия (до 60 мас. %) [52, 141–146], в том числе в составе носителя [147].

Содержание галлия в катализаторе зависит от природы носителя, типа реакции и условий дегидрирования, а также от требуемых характеристик катализатора – стабильности, активности и селективности.

Для SiO_2 обнаружено [146], что нанесение 15 мас. % Ga приводит к максимальному выходу пропена. Однако катализаторы с содержанием галлия 40 и 60 мас. % на SiO_2 показывают наибольшую стабильность; со временем они разрабатываются и выход пропена на них после регенерации несколько повышается.

В другой работе показано [131], что степень превращения пропана возрастет до определенного содержания галлия на H-ZSM-5, т.е. максимум активности приходится на 1–2,5 мас. % Ga в диапазоне от 0,2 до 5%.

Образец с содержанием галлия 3,6 мас. % на SBA-15 демонстрирует наивысшую степень превращения пропана, селективность по пропену и стабильность [135]. Больше (до 6,7%) или меньшее количество (от 0,74%) Ga приводит к снижению начальной степени превращения пропана.

Внедрение 2 мас. % Ga в гидротальцитоподобный носитель ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) Pt-Sn катализатора продемонстрировало наилучшие показатели в реакции дегидрирования этана среди всех других катализаторов с содержанием галлия от 0,75 до 4,5 мас. % Ga [141].

Каталитические свойства TiO_2 , модифицированного Ga, сильно возрастают с увеличением содержания Ga до 10 мас. % [143]. Более высокое содержание Ga неблагоприятно из-за усиленного крекинга и отложений углерода.

В подавляющем большинстве в качестве предшественника активного компонента используется нитрат галлия, но иногда встречаются и другие соединения, такие как ацетилацетонат галлия [143].

1.3.3.3 Промотирующие и модифицирующие добавки

По промотированию катализаторов дегидрирования с Ga_2O_3 имеется ограниченное число источников.

В патенте [148] утверждается, что катализатор, содержащий ~ 0,9 мас. % Ga, < 99 ppm Pt и 1,6% SiO_2 на Al_2O_3 , представляет собой высокоактивную композицию в реакции дегидрирования пропана: степень превращения 39% и селективность 85% могут быть получены даже через 150 часов работы при 580 °C с частыми регенерациями при 650 °C.

В другом патенте [149] сообщается о катализаторе дегидрирования этилбензола со следующим содержанием активных компонентов: Ga – 1,6%, K – 0,25% и Pt – 200 ppm. При нанесении на носитель с площадью поверхности более 100 м²/г степень превращения достигает 70% без потери селективности (99,5%).

Рассмотренные патенты не обсуждают какой металл (Pt или Ga) является ответственным за высокую активность Ga-Pt катализаторов.

В работе [138] катализатор дегидрирования пропана, содержащий 3 мас. % Ga/Al₂O₃, был промотирован 1000 ppm Pt и 0,25% K. Как утверждается, добавка оксида калия введена для уменьшения образования кокса путем отравления кислотных центров Бренстеда. Эти результаты противоречат работе [46], где обнаружено, что введение добавок оксида калия к оксиду галлия приводит к снижению каталитической активности.

Предполагается [138], что именно платина выступает в качестве промотора Ga, так как сама по себе платина, нанесенная на оксид алюминия практически неактивна, а в сочетании с 3 мас. % Ga степень превращения пропана становится близкой к равновесному значению при селективности по пропену до 95%. В то же время степень превращения пропана в присутствии Pt увеличивается более чем вдвое по сравнению с Ga₂O₃/Al₂O₃. Высказано предположение, что роль Pt заключается в содействии десорбции водорода, которая способствует регенерации частиц гидроксида (гидрида) галлия.

В настоящее время изучение Pt-Ga катализаторов на Al₂O₃ становится все более перспективным, поскольку это позволяет сократить содержание платины в 30 и более раз за счет добавления оксида галлия, который является менее дорогостоящим.

В 2017 г. компанией Dow Chemical был выпущен на рынок катализатор на основе коммерчески доступного носителя из оксида алюминия, пропитанный активными компонентами, которые включают галлий и небольшое количество платины [150]. Этот катализатор, разрабатывавшийся в течение десятилетий, удовлетворяет требованиям работы дегидрирования в псевдооживленном слое. При этом, катализатор может выполнять дегидрирование как алканов, включая этан, пропан, бутан, изобутан, так и алкилароматических соединений, например, этилбензол и т.п.

Для промотирования оксида галлия, помимо платины, использовались Pd, Rh и Ni.

Увеличение содержания Ga от 0,07 мас. % до 0,72 в катализаторе с Pd на Al₂O₃ способствует достижению 100% селективности и увеличению каталитической активности для реакции дегидрирования н-бутана, при этом характеристики катализатора остаются относительно стабильными [53].

В работе [151] показано, что Ga-Rh/Al₂O₃ катализаторы имеют значительно более высокие начальные значения степени превращения пропана: ~ 20% для Ga₃Rh (0,26% Rh, 5,9% Ga) и

~ 29% для Ga₁₂₅Rh (0,07% Rh, 5,94% Ga) по сравнению с катализатором, содержащим 0,19 мас. % Rh/Al₂O₃. Изменение соотношения Ga/Rh в катализаторе приводит к увеличению производительности в 4–5 раз. Начальная производительность для Ga₁₂₅Rh составляет 263 г пропена/(гRh·ч) против 49 для Ga₃₄Rh. При этом значения селективности для всех Ga-Rh катализаторов приблизительно одинаковые: ~ 92% для степени превращения между 10 и 20%.

В патенте [152] сообщается о степени превращения пропана 37% и селективности 99,5% на промотированном 50 ppm Ni алюмогаллиевом катализаторе (1,6 мас. % Ga).

Исследована также эффективность окислительного дегидрирования пропана при добавлении Ga в оксидно-хромовый катализатор (содержащий 2 мас. % Cr) [153]. Введение различных количеств Ga сопровождается снижением общей степени превращения пропана. Однако содержание галлия в оксидно-хромовых системах в количествах 0,25–0,5 мас. % способствует повышению выхода пропана на начальном этапе работы, при дальнейшем увеличении содержания наблюдается заметное снижение выхода пропана. Также отмечено, что наличие галлия в оксидно-хромовых катализаторах сопровождается снижением их активности в реакциях крекинга.

1.3.3.4 Методы приготовления

1) Метод пропитки

В настоящее время самым распространенным и универсальным является метод пропитки носителя водными растворами соединений галлия и промотирующих добавок. Пропитку проводят по влагоемкости [127–129, 131, 136, 140, 145] или по избытку пропиточного раствора. Иногда пропитку проводят при фиксированном значении pH [140]. После пропитки проводят сушку при температуре ~ 110 °С и прокалку (температура прокаливания варьируется от 500 до 650 °С), при этом соль галлия превращается в оксид галлия. Для получения катализаторов с высоким содержанием оксида галлия (в зависимости от влагоемкости носителя, обычно выше 20 мас. %) используют многократную пропитку [147], между стадиями пропитки проводят сушку и прокаливание катализатора. Отмечается [147], что нанесение нитрата галлия на Al₂O₃ с предварительным вакуумированием носителя повышает вероятность взаимодействия Ga₂O₃ и Al₂O₃, что необходимо для образования твердого раствора.

Таким образом, процедура приготовления довольно простая. В следующем разделе будет рассмотрено влияние природы носителя при приготовлении методом пропитки на каталитические свойства образца.

2) Методы соосаждения и осаждения

В этом методе обычно проводят соосаждение солей предшественников (чаще нитратов), растворенных в этаноле [154–156] или воде [141], постепенным добавлением раствора аммиака [51, 154–156] или Na₂CO₃ с NaOH [141] при интенсивном перемешивании до образования

осадка (рН = 8,5–10). Полученные гели перемешивают от 1 до 12 часов, после чего фильтруют, тщательно промывают, сушат и прокаливают.

В реакции дегидрирования исследовались бинарные $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ [154] и трехкомпонентные $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [156] оксидные системы.

Среди изученных бинарных In–Ga оксидов, максимальная активность достигается при соотношении 2% In_2O_3 к 98% Ga_2O_3 [154]. Хотя активность этого катализатора выше (в 28 раз относительно удельной поверхности и в 3 раза относительно массы катализатора), чем у 10% $\text{In}_2\text{O}_3\text{--}90\%$ Al_2O_3 , начальная селективность по пропену (через 10 мин реакции) составляет менее половины от значения, наблюдаемого для $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~ 35% против 85%).

Наилучшие каталитические характеристики в трехкомпонентной системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ получаются для катализатора с соотношением оксидов 5:15:80 [156], обеспечивающим примерно 86% начальной селективности по пропену при степени превращения пропана ~ 17%, а активность этого катализатора выше, чем у для бинарной системы – 2% $\text{In}_2\text{O}_3\text{--}98\%$ Ga_2O_3 .

Среди оксидов In, La, Y, и Al добавка оксида галлия к ZrO_2 является одной из наиболее эффективных после оксида хрома с точки зрения производительности изобутена [51].

В методе осаждения также используется готовый носитель, на поверхности которого при фиксированном значении рН проводят осаждение аммиаком солей предшественников при непрерывном перемешивании [146].

В целом методы осаждения и соосаждения не получили широкого распространения ввиду трудоемкости.

3) Метод смешения

Катализатор готовят механическим смешением определенных пропорций порошков оксидов или их предшественников путем измельчения [50]. Затем образец спрессовывают и измельчают до определенного размера частиц, после чего сушат и прокаливают, если это необходимо.

Нетрудно заметить, что этот метод достаточно прост с технологической точки зрения; он, как и метод (со)осаждения, часто используется для получения системы двух и более компонентов.

По сравнению с массивными оксидами галлия и цинка их механическая смесь, даже с небольшим количеством Ga_2O_3 , имеет заметно улучшенные каталитические свойства [50]. Наилучшие результаты получаются на катализаторе с мольным отношением 5:1 $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, в результате степень превращения изобутана достигает 65%, а селективность по изобутену 84%.

4) Пиролиз пламенным напылением (Flame Spray Pyrolysis (FSP) [157])

Этот метод является универсальным методом синтеза материалов, так как позволяет контролировать морфологию частиц [158] и другие различные физические свойства, которые

могут быть полезны для применения в катализе [159]. Кроме того, этот метод протекает в одну стадию с высокой скоростью, в отличие от большинства обычных способов приготовления катализатора. Частицы, образующиеся в пламени, подвергаются быстрому охлаждению из-за короткой зоны реакции пламени [160], которая предотвращает дальнейшее спекание.

Технология приготовления предполагает растворение металлоорганических предшественников в этиловом спирте. Следующие стадии включают аэрозолизацию (диспергирование в мелкие капельки при пропускании кислорода) раствора предшественника и сжигание его в пламени [143].

Данным способом приготовлен катализатор дегидрирования этана $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, в котором содержание галлия составляло от 0 до 17 мас. % [143]. Показано, что каталитические свойства возрастают с увеличением содержания Ga до 10 мас. %. Однако более высокое его содержание неблагоприятно из-за усиленного крекинга и отложений углерода.

1.3.3.5 Носители

Различные материалы используются в качестве носителей для галлийсодержащих катализаторов дегидрирования, включая цеолиты H-ZSM-5 [129, 131, 135, 136, 137, 139, 145], H-ZSM-48 [130], MCM-22 [134], ITQ-2 [134], HSSZ-13 [137]; мезопористые носители SBA-15 [135]; другие носители – Al_2O_3 [127, 133, 135, 138, 146], MgO [127], TiO_2 [127], SiO_2 [124, 127, 132, 133, 135, 140, 146], ZrO_2 [127].

Показано, что для катализаторов с нанесенным Ga_2O_3 на ZrO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 , начальная степень превращения пропана высокая, средняя и низкая, соответственно, тогда как $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ практически неактивны в дегидрировании [127]. При этом также обнаружено, что количество средних и сильных кислотных центров уменьшается в том же порядке: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 > \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Присутствие CO_2 оказывает отрицательное влияние на активность в случае нанесения Ga_2O_3 на ZrO_2 и Al_2O_3 [127].

Аналогичные результаты получены в работе [133]: степень превращения пропана $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше, чем на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и в присутствии CO_2 .

В другом исследовании [135] показано влияние носителя (H-ZSM-5, SBA-15, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2) на каталитические свойства нанесенного Ga_2O_3 в реакции дегидрирования пропана. Оказалось, что катализатор с 3,6 мас. % Ga/H-ZSM-5 проявляет наилучшую каталитическую активность, будучи при этом наименее стабильным. Тоже самое количество галлия, нанесенное на SBA-15 демонстрирует самую высокую каталитическую стабильность.

Таким образом, в качестве носителей могут использоваться различные материалы, являющиеся термически устойчивыми и химически инертными. В Таблице 4 приведены каталитические свойства образцов с Ga_2O_3 , нанесенным на различные носители, в реакции дегидрирования пропана. Наиболее часто в качестве носителя для коммерчески реализованных

катализаторов дегидрирования используется оксид алюминия, свойства и получение которого будут рассмотрены ниже.

Таблица 4 – Сравнение каталитических свойств в реакции дегидрирования пропана Ga_2O_3 , нанесенного на различные носители (содержание Ga = 3,6 мас. %, температура реакции = 600 °С, объемная скорость = 0,6 ч⁻¹)

Катализатор	X ¹ (%)	S ² (%)	Источник
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MCM-22}^3$	58(21)	38(64)	[134]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ITQ-2}^3$	30(19)	72(78)	[134]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-48}^3$	40(36)	54(54)	[136]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}^3$	76(25)	–	[128]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2^4$	23(3)	85(–)	[127]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^4$	33(18)	92(–)	[127]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2^4$	39(5)	74(–)	[127]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2^4$	7(6)	92(–)	[127]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO}^4$	5(4)	34(–)	[127]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^4$	46(16)	95(93)	[135]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}^4$	78(29)	60(86)	[135]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2^4$	6,7(5,1)	90,1(91,1)	[135]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}^4$	28,5(22,1)	92,5(91,6)	[135]
Примечания			
1 Степень превращения пропана			
2 Селективность по пропену			
3 Значения X и S в скобках получены после 8 ч			
4 Значения X и S в скобках получены после 3 ч			

1.4 Оксид алюминия

Имеется большое число структурных модификаций оксида алюминия. Однако особый интерес вызывает $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – продукт дегидратации моногидрата алюминия со структурой бемита или псевдобемита. Это объясняется его высокой термостабильностью и разнообразием текстурных свойств (удельная поверхность 50–300 м²/г, размер мезопор 5–15 нм, суммарный объем пор до 0,6 см³/г [161, с. 224], размер частиц до 200 мкм), которые зависят от предшественника и условий термообработки; кроме того, осадок псевдобемита легко пластифицируется, что позволяет получать катализатор любой формы.

До недавнего времени самыми распространенными методами получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были методы переосаждения [162, 163]. В рамках этих методов гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) растворяют в щелочи, либо кислоте, а затем проводят осаждение псевдобемита в специально подобранных условиях. На данный момент в России многотоннажное производство алюмооксидного носителя по алюминатной и сульфатной технологиям осуществляют ЗАО «Промкатализ» (г. Рязань) [164] и АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» [165], соответственно.

Получаемые по алюминатной технологии продукты характеризуются достаточно высокой чистотой за исключением наличия в осадке примесей натрия, удаление которого является трудоемкой операцией. Кислотная же технология позволяет избавиться от примесей натрия в осадке (при использовании в качестве осадителя аммиака). Тем не менее процесс переосаждения связан с большими затратами кислот и оснований (2–4 т на 1 т оксида алюминия) [166, с. 134], которые невозможно регенерировать.

Проблема грануляции является одной из важнейших при создании носителей с заданными свойствами, а получение микросферического оксида алюминия для процессов с кипящим слоем вообще можно отнести к отдельной самостоятельной задаче. Рассмотренные выше методы получения оксида алюминия, кроме использования агрессивных реагентов и наличия большого количества сточных вод и вредных выбросов, трудно поддаются контролю, особенно в промышленной среде, поскольку любые отклонения в параметрах проведения осаждения приводят к разбросу фазового состава и свойств носителя. Поэтому на смену старым, менее оптимизированным, появились более эффективные технологии, ориентированные, в том числе на получение алюмооксидного носителя микросферической формы:

- гидролиз алкоголятов;
- метод аморфизации гиббсита.

Гидролизом алкоголятов получают высоко- и сверхвысококачественный оксид алюминия в качестве побочного продукта с синтетическими линейными спиртами (метод Циглера), либо непосредственно из металлического алюминия (по целевому маршруту) [162, 163]. При высоких давлениях и температурах осуществляется синтез бемитной суспензии [167, с. 35], которая затем поступает на распылительную сушку и прокалку [168]. Получаемый в результате оксид алюминия имеет целый ряд преимуществ: высокая механическая прочность, низкая абразивность (ввиду идеальной сферической формы) и насыпная плотность. Несмотря на все преимущества, для данного процесса требуются специфическое сырье, применение органических веществ и специальное оборудование. В дополнение к существующим недостаткам, получаемые гидроксид и оксид алюминия имеют большую себестоимость, чем в методе переосаждения гиббсита [162, с. 25]. Нельзя не отметить, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся из

псевдобемита ($H_2O/Al_2O_3 = 1,52$ моль/моль, $S_{уд.} = 420$ м²/г) и бемита ($H_2O/Al_2O_3 = 1,06$ моль/моль, $S_{уд.} = 2$ м²/г), структурно различается [162, с. 29]. В настоящее время γ - Al_2O_3 марки Puralox специально для кипящего и движущегося слоя производит южноафриканская компания Sasol [169, 170].

Все большее распространение в промышленности получают малоотходные и безреагентные технологии получения активных модификаций оксида алюминия, основанные на аморфизации гиббсита и последующей регидратации аморфизованного продукта.

Способы аморфизации достаточно многочисленны, например: путем импульсного нагрева газовой взвеси в потоке газов [171–176], за счет вращающейся нагретой тарели [177–181] или печи [182, 183], в аппаратах с кипящим (взвешенным) слоем катализатора (например, нанесенные на оксид алюминия оксиды хрома, меди и др. [184]), зерна которого являются источником выделения тепла реакции за счет каталитического окисления топлива (каталитические генераторы тепла КГТ [185]) [185, 187], при механохимической активации в мельницах с высокой энергонапряженностью [188, 189]. Наилучшие результаты достигаются при сочетании импульсного нагрева гиббсита и тонкого помола. Получаемый аморфный продукт обладает большой удельной поверхностью и характеризуется высокой реакционной способностью, например, по растворимости и сорбционным свойствам [190]. В присутствии воды он легко гидратируется с образованием в нейтральной или слабокислой среде высокодисперсного псевдобемита, а в щелочной – байерита [181–183, 191–193]. Аморфизованный порошок можно заранее, до стадии кристаллизации, сформовать методом окатывания на тарельчатых грануляторах в сферические частицы [175, 185], которые затем в паровоздушной среде кристаллизуются в высокопрочные шарики псевдобемита.

В настоящее время два способа аморфизации гиббсита – термохимическая активации (ТХА) с дымовыми газами для получения т.н. флэш-продукта (в пер. с англ. «flash» – быстрый, импульсный) [173], и центробежная термохимическая активация (ЦТА) [177–179], нашли применение в многотоннажном производстве катализаторов.

Основные положения метода термоактивации (ТА) гиббсита и сопоставление характеристик флэш- и ЦТА-продуктов будут рассмотрены далее.

1.4.1 Метод термоактивации гиббсита

Технология ТА гиббсита включает стадии быстрого и кратковременного нагрева гиббсита до температуры дегидратации (~ 300 °С) или выше и последующего охлаждения (закалки). При этом существенное влияние на состав получаемого продукта оказывают как скорость нагрева и охлаждения гиббсита, так и давление водяного пара [181].

Указанный подход был впервые предложен еще в середине XX в. во Франции [194]. Как показано на Рисунке 6, устройство для превращения тригидрата алюминия в активированный оксид алюминия, обладающего высокой адсорбционной способностью (от 9 до 15 г воды на 100 г Al_2O_3), представляет собой огнеупорную коническую камеру, которая работает подобно циклону. $\text{Al}(\text{OH})_3$ в тонкоизмельченном состоянии тангенциально подводится с потоком горячих газов при температуре 400–1000 °С, быстро дегидратируется (от доли секунды до верхнего предела ~ 10 с) и вдоль стенок собирается в нижней части конуса, где удаляется через уплотнение.

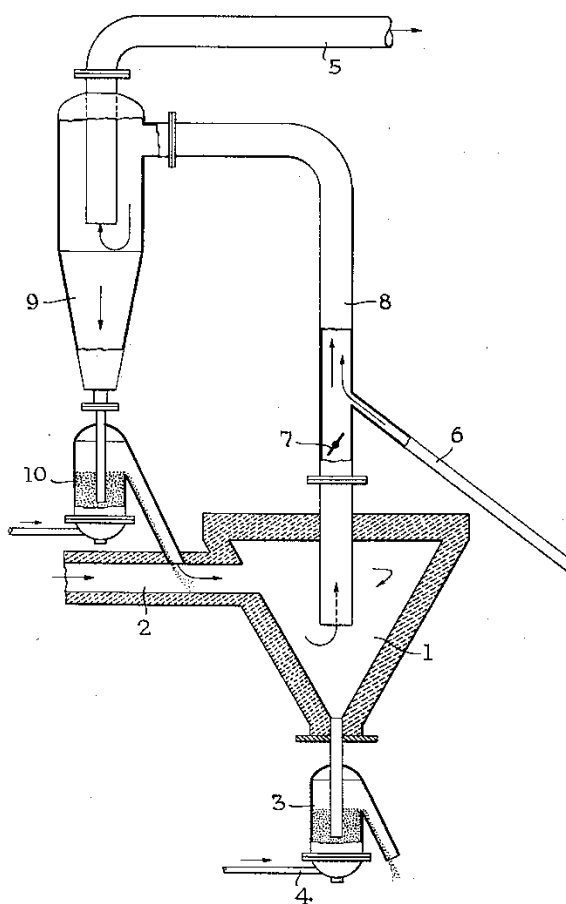


Рисунок 6 – Устройство для превращения гиббсита в активированный оксид алюминия в непрерывном режиме работы (производительность 100 кг/ч), где 1 – коническая камера, 2 – огнеупорная труба, 3 – гидравлическое уплотнение [194]

Термообработка гиббсита в условиях, далеких от термодинамического равновесия (т.е. со скоростью сотни и тысячи град/мин) позволяет осуществить «неполное» разложение гиббсита, «остановив» его закалкой на стадии разрушения кристаллической структуры гидроксида, когда структура устойчивого «низкотемпературного» оксида еще не сформирована. Если же проводить терморазложение гиббсита в равновесных условиях, то протекающие при этом

процессы – (I) удаление ОН-групп и (II) перестройка кристаллической решетки с формированием $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (который существенно уступает по химической активности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и частично бемита AlOOH , сопряжены, хотя и осуществляются с различной скоростью.

При резком изменении температуры гиббсит трансформируется в метастабильное состояние с сильно разупорядоченной структурой в так называемый продукт термоактивации гиббсита (в зарубежной литературе – flash-calcined (activated) gibbsite [172, 192]). Аморфную составляющую продукта часто относят к отдельной фазе оксида алюминия ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) [192, 195, 196].

Как уже было отмечено, на основе продукта ТА гиббсита разработана технология получения промышленного микросферического алюмохромового катализатора марки АОК [197–200]. Термоактивированный порошок (флаш-продукт), как полупродукт для получения носителей, сорбентов и катализаторов, выпускается Ачинским глиноземным комбинатом.

Принцип получения носителя заключается в следующем [173]:

Технический гидрат глинозема подается в реактор ленточным шнеком. Снизу из топки поступают топочные газы с температурой $1070\text{ }^\circ\text{C}$ (может варьироваться от 500 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$) и скоростью $20,8\text{ м/с}$ (в диапазоне от 8 до 25 м/с). Количество подаваемых гидрата окиси алюминия и топочных газов обеспечивают наполнение газового потока $0,25\text{ кг/м}^2$. Дегидратированный гидроксид алюминия отделяется от газового потока в циклонах (температура газа на выходе $340\text{ }^\circ\text{C}$), после чего охлаждается в режиме псевдооживления до $35\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин холодным воздухом, при этом образуется соединение алюминия формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 0,3\text{--}1,5$) [200], имеющее аморфную, плохо окристаллизованную или частично кристаллическую структуру.

Недостатками выпускаемого флаш-продукта являются: запыленные газовые выбросы, необходимость дополнительной очистки отходящих газов; возможность загрязнения конечных продуктов термоактивации токсичными примесями из топлива или продуктами неполного их сгорания (NO_x , SO_x , CO , углеводороды и др.); неустойчивость рабочего режима, приводящая к плохой воспроизводимости физико-химических свойств (вследствие чего большая вариация содержания неразложившегося гиббсита, адсорбированной и химически связанной воды); низкая эффективность использования энергии теплоносителя.

Для преодоления вышеуказанных недостатков было предложено аппаратное оформление процесса термоактивации, включающее центробежный флаш-реактор (ЦЕФЛАР) [201–203]. Детальное описание тарелочного типа (ЦЕФЛАР-Т) приведено в работе [203]. Основная деталь реактора (теплоноситель) представляет собой коническую тарель с расширением кверху (диаметр 1 м), закрепленную на вертикальном валу, под которой размещены нагреватели. Гиббсит через регулятор расхода поступает в центральную часть

предварительно разогретой до определенной температуры (300–700 °С) тарели и преодолевает ее за счет центробежной силы. Находясь в контакте с тарелью, исходное вещество нагревается и претерпевает химические превращения, причем время контакта регулируется в интервале 0,5–1,5 с (обычно не менее 1 с) путем изменения скорости вращения тарели.

Существует вторая модификация центробежного реактора (ЦЕФЛАР-Б), в которой процесс терморазложения гиббсита происходит на внутренней поверхности вращаемого вертикального цилиндра (барабана) с подачей исходного вещества сверху.

Поскольку термообработка гидроксида сопровождается эндотермическим процессом, после подачи образца наблюдается заметное снижение температуры среды вблизи реагента. На величину падения температуры сильно влияет массовый расход реагента, при этом ΔT может достигать 200 °С.

Для регулирования парциального давления пара, выделяющегося при терморазложении гиббсита, предусмотрена вентиляционная откачка паровоздушной смеси из полости между крышкой и тарелью реактора ЦЕФЛАР-Т. Если отвод пара отсутствует, то на выходе из реактора наблюдается некоторое увлажнение продукта, вызванное конденсацией пара в зоне закалки. В реакторе ЦЕФЛАР-Б отвод пара, находящегося в противотоке с порошком, осуществляется естественным образом через специально предусмотренные зазоры в верхней части установки, хотя это, разумеется, не исключает присутствия перегретого пара вблизи реагирующих частиц.

Ссыпаясь с тарели, порошок поступает в зону закалки, в которой за счет контакта с холодной стенкой происходит быстрое охлаждение продукта терморазложения до температуры 40–80 °С.

Установки ЦЕФЛАР обеспечивают практически мгновенный нагрев частиц гидроксида алюминия до температуры эндотермической реакции дегидратации.

Основные параметры термообработки гиббсита, легко поддающиеся контролю, следующие: температура среды вблизи поверхности твердого теплоносителя (регулируется с использованием нескольких хромель-алюмелевых термопар), время контакта, массовая скорость подачи реагента (0,3–4,2 г/с), размер частиц порошка.

К основным достоинствам установки ЦЕФЛАР относятся: простота конструкции, компактность, экологическая чистота, устойчивость режима термообработки с достаточно точным контролем температуры процесса, управление временем, воспроизводимость свойств получаемых продуктов, отсутствие загрязнения продуктов при контакте с теплоносителем, приемлемые для промышленного освоения производительность и энергозатраты.

Процесс терморазложения твердых материалов в указанном реакторе получил наименование «центробежной термоактивации» (ЦТА); а вещество, образующееся на выходе

реактора, получило наименование, соответственно, «ЦТА-продукт». Такое специальное обозначение введено на том основании, что свойства продуктов ЦТА и ТХА, как показано в [180, 202], могут не совпадать по ряду позиций.

Согласно данным [180], при проведении термоударной обработки гиббсита образуется долгоживущее метастабильное состояние рентгеноаморфной фазы с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Исследование рентгеноаморфной фазы методом радиального распределения электронной плотности с построением модельных кривых для различных оксидных и гидроксидных фаз позволило установить, что продукт ЦТА отличается от ТХА продукта. Особенно заметно это отличие в области межатомных расстояний 4–6 Å, которые говорят о наличии в продукте ЦТА межатомных связей, характерных для разупорядоченной/дефектной слоистой структуры, близкой к структуре байерита. Согласно данным ЯМР Al^{27} , интенсивность линий, принадлежащих катионам алюминия в 4, 5 и 6 координированном состоянии по отношению к кислороду в продукте ЦТА, отличается от аналогичного распределения в ТХА продукте.

Как и в методе ТХА, фазовый состав продуктов, образующихся в аппаратах ЦЕФЛАР, может быть неоднородным. Помимо рентгеноаморфной фазы, в полученных образцах могут присутствовать фазы неразложившегося гиббсита, кристаллического бемита, образующегося за счет гидротермальных условий, и псевдобемита [181]. Образование последнего может происходить за счет протекания нежелательной реакции регидратации аморфного продукта в парах воды, если их принудительно не отводить из зоны активации и сбора продукта. Как уже отмечалось, фазовый и химический составы и текстурные характеристики получаемых образцов зависят от комплекса параметров термообработки. Эти параметры легче поддаются контролю на аппаратах ЦЕФЛАР.

В приведенных выше исследованиях по термоактивации гиббсита практически не уделяется внимание технологии его производства. Однако в зависимости от того, получен ли гиббсит методом Байера из бокситов или по методу спекания из нефелинового концентрата, морфология частиц гиббсита может существенно различаться [204].

При получении методом Байера, частицы продукта термоактивации гиббсита представляют собой сrostки мелких объемных частиц неправильной формы (Рисунок 7а), а крупные частицы (от 100 мкм) имеют трещины, расположенные параллельно друг другу, поскольку при дегидратации выход паров из частиц существенно затруднен, что приводит к растрескиванию по слоям кристаллической упаковки.

Для частиц, приготовленных по методу спекания, характерна неупорядоченная форма; самые мелкие частицы (размером 10–20 мкм) представляют микрокристаллиты, из которых сформированы крупные частицы. Чем больше размер частиц, тем в большей степени форма

частиц приближается к сферической (Рисунок 7б). Пары воды достаточно свободно выходят из частиц гиббсита нефелиновой природы, не задевая кристаллической структуры.

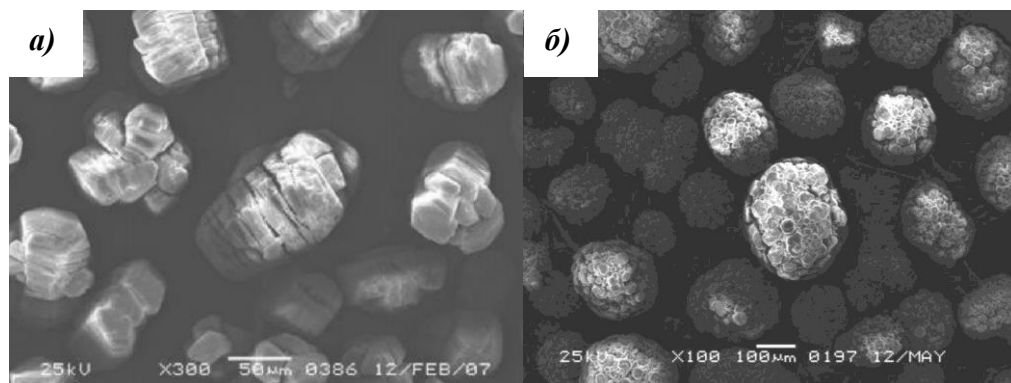


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические снимки продуктов термоактивации, полученных из бокситов методом Байера (а) и методом спекания из нефелинового сырья (б) [204]

1.5 Выводы по литературному обзору

Анализ опубликованных данных показывает, что потребность в процессах каталитического дегидрирования C_3 – C_5 алканов все более возрастает, поскольку другие способы получения алкенов (пиролиз и крекинг) не обеспечивают необходимого количества, соответствующего спросу на непредельные углеводороды.

В связи с существующими экономическими и экологическими проблемами, связанными с применением коммерческих Cr- и Pt-содержащих катализаторов дегидрирования, в настоящее время ведутся исследования альтернативных каталитических систем, среди которых Ga-содержащие катализаторы являются весьма перспективными. Свойства этих катализаторов наиболее подробно изучены в реакциях окислительного дегидрирования этана и пропана, чем для неокислительного дегидрирования бутанов. Кроме того, остаются неясными механизм и кинетика дегидрирования на нанесенных алюмогаллиевых катализаторах.

Приготовление катализаторов предпочтительно проводить пропиткой носителя, поскольку такой способ относительно прост для реализации в промышленных масштабах. Кроме того, из всех способов получения алюмооксидных носителей наиболее перспективной является технология термоактивации гиббсита с точки зрения применения в реакторах с кипящим слоем катализатора. Несмотря на многочисленные исследования, зависимость свойств продукта термоактивации гиббсита от способа получения предшественника изучена лишь фрагментарно.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования и исходные вещества

В работе исследовались продукты термоактивации гиббсита, полученные:

- 1) по технологии ЦЕФЛАР™ на одноименной опытной установке Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск);
- 2) в промышленной вращающейся печи катализаторного завода ООО «Фор-Алюмина» (г. Яровое) при производстве микросферического носителя для катализаторов марки КДМ;
- 3) во флэш-реакторе АО «РУСАЛ» Ачинского глиноземного комбината (г. Ачинск).

В Таблице 5 приведены условия получения и некоторые физико-химические характеристики продуктов термоактивации. Результаты термического и рентгенофазового анализов, а также распределение частиц по размерам можно найти в приложениях А–И.

Исходными веществами для синтеза катализаторов являлись:

- ✓ Гексахлороплатинат (IV) водорода $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, ч, ТУ 2612-034-002050-67-2003 (содержание платины по массе 37,61%);
- ✓ Гидроксид калия KOH, чда;
- ✓ Нитрат галлия $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ППП = 76,77%, приложение К);
- ✓ Нитрат марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (ППП = 73,86%, приложение К);
- ✓ Нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, чда;
- ✓ Нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, хч;
- ✓ Оксид хрома (VI), чда (ГОСТ 3776-78);
- ✓ Промышленные продукты ЦТА-2014 и ЦТА п. 40 (Таблица 5);

Сырьем для многоцикловых и продолжительных каталитических испытаний, выполненных в ИК СО РАН, являлся изобутан чистоты 99,9 об. % (поставщик ООО «Чистые газы плюс», г. Новосибирск); для кинетических испытаний, выполненных в СПбГТИ(ТУ), использовалась промышленная изобутановая фракция ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» с объемной долей изобутана 99,5% (приложение Л).

2.2 Методика приготовления катализаторов

Для синтеза катализаторов использовались носители на основе промышленных продуктов ЦТА-2014 или ЦТА п. 40 (Таблица 5).

Таблица 5 – Перечень продуктов термоактивации гиббсита, используемых в работе

№	Продукт	Условия получения				Характеристики			
		Предшественник		Способ термоактивации	Размол	Т _{вх.} (°С); массовый расход (кг/ч)	S _{уд.} ⁴ (м ² /г)	ППС ⁵ 20–120, 8 ч (мас. %)	ППП ⁶ 20–800, 3 ч (мас. %)
		Завод-изготовитель	Технология получения						
1	А-ЦТА	АГК ¹	Спекание	ЦЕФЛАР, ИК СО РАН	+	600; 5	71	6,6	20,7
2	П-ЦТА	ПГЗ ²	Спекание		+		90	2,2	7,9
3	Б-ЦТА-62/2	БАЗ ³	Байера		–		142	8,1	15,4
4	ЦТА п. 40	БАЗ	Байера	Вращающаяся печь с охлаждающей рубашкой, «Фор-Алюмина»	–	–	127	–	–
5	ЦТА п. 48	ПГЗ	Спекание		–	620; 175	181	9,7	22,2
6	ЦТА п. 88	БАЗ	Байера		–	620; 235	99	6,3	23,9
7	ЦТА-2014	БАЗ + АГК	Байера и спекание		–	620; 175	295	7,6	15,6
8	ТХА	АГК	Спекание	Флаш-реактор, «СКТБ Катализатор»	–	–	103	7,5	11,5

Примечания
1 Ачинский глиноземный комбинат
2 Пикалевский глиноземный завод
3 Богословский алюминиевый завод
4 Удельная площадь поверхности
5 Потери при сушке
6 Потери при прокаливании

Катализаторы готовили последовательной¹ или совместной пропиткой по влагоемкости носителя (исходного ЦТА или предварительно прокаленного²) водными растворами предшественников активных компонентов, взятыми из расчета состава готового катализатора.

Были приготовлены образцы следующих составов:

- | | |
|---|--|
| ✓ 3, 6, 9 мас. % Ga/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 6 мас. % Ga–3 мас. % Mn/Al ₂ O ₃ ; |
| ✓ 6 мас. % Cr/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 6 мас. % Cr–3 мас. % Mn/Al ₂ O ₃ ; |
| ✓ 2,4 мас. % Zn/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 3 мас. % Ga–0,1 мас. % Pt/Al ₂ O ₃ ; |
| ✓ 0,5 мас. % Ga–2 мас. % Cr/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 3 мас. % Ga–0,25 мас. % K/Al ₂ O ₃ ; |
| ✓ 3 мас. % Ga–6 мас. % Cr/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 0,1 мас. % Pt–0,25 мас. % K/Al ₂ O ₃ ; |
| ✓ 6 мас. % Ga–3 мас. % Cr/Al ₂ O ₃ ; | ✓ 3 мас. % Ga–0,01, 0,05, 0,1 мас. % Pt– |
| ✓ 6 мас. % Ga–6 мас. % Cr/Al ₂ O ₃ ; | 0,25 мас. % K/Al ₂ O ₃ . |
| ✓ 6 мас. % Ga–2,4 мас. % Zn/Al ₂ O ₃ ; | |
| ✓ 6 мас. % Ga–0,9, 2,4 мас. % Cu/Al ₂ O ₃ ; | |

2.2.1 Сушка и термообработка катализаторов

Пропитанные образцы высушивали при температуре 60 °С в течение 2 ч. Прокаливание катализаторов проводили в муфельной печи, нагревая со скоростью 5–10 °С/мин в атмосфере воздуха до 650–850 °С и затем выдерживая при заданной температуре 1–2 ч.

2.3 Исследование каталитических свойств образцов

2.3.1 Аппаратурное оформление и описание установок

Исследование каталитических свойств приготовленных образцов проводили на двух лабораторных установках дегидрирования (Рисунок 8):

- ✓ многоцикловые и продолжительные испытания выполнены на автоматизированном лабораторном стенде с компьютерным управлением в ИК СО РАН (установка 1);
- ✓ кинетические испытания проведены на установке 2 в СПбГТИ(ТУ).

Оба реактора представляли собой цилиндрическую кварцевую трубку длиной 370 мм с внутренним диаметром 15 мм (Рисунок 9), в которой катализатор помещали на термостойкий пористый фильтр из SiO₂, что позволило проводить испытания как в кипящем, так и в стационарном режиме, в зависимости от направления подачи газа. Внутри трубки расположен

¹ Далее, по умолчанию, катализатор получен совместной пропиткой, если не указано иное.

² Использование предварительно прокаленного носителя будет отмечено указанием соответствующей температуры термообработки в скобках после Al₂O₃, например, обозначение 6Ga/Al₂O₃(700)-700 означает, что пропитка осуществлялась на предварительно прокаленном при 700 °С оксиде алюминия, после чего катализатор был термообработан снова при температуре 700 °С.

кварцевый термопарный карман с внешним диаметром 5 мм, в котором помещалась хромель-алюмелевая контролирующая термопара. Реактор помещался в печь с воздушным обдувом или кипящим слоем песка.

2.3.2 Условия проведения процесса дегидрирования

Испытания проводились при атмосферном давлении.

В случае проведения циклических экспериментов, продолжительность стадии дегидрирования составляла 10 мин, продувки инертным газом – до достижения температуры регенерации (625 °С), а регенерации воздухом – не более 30 мин.

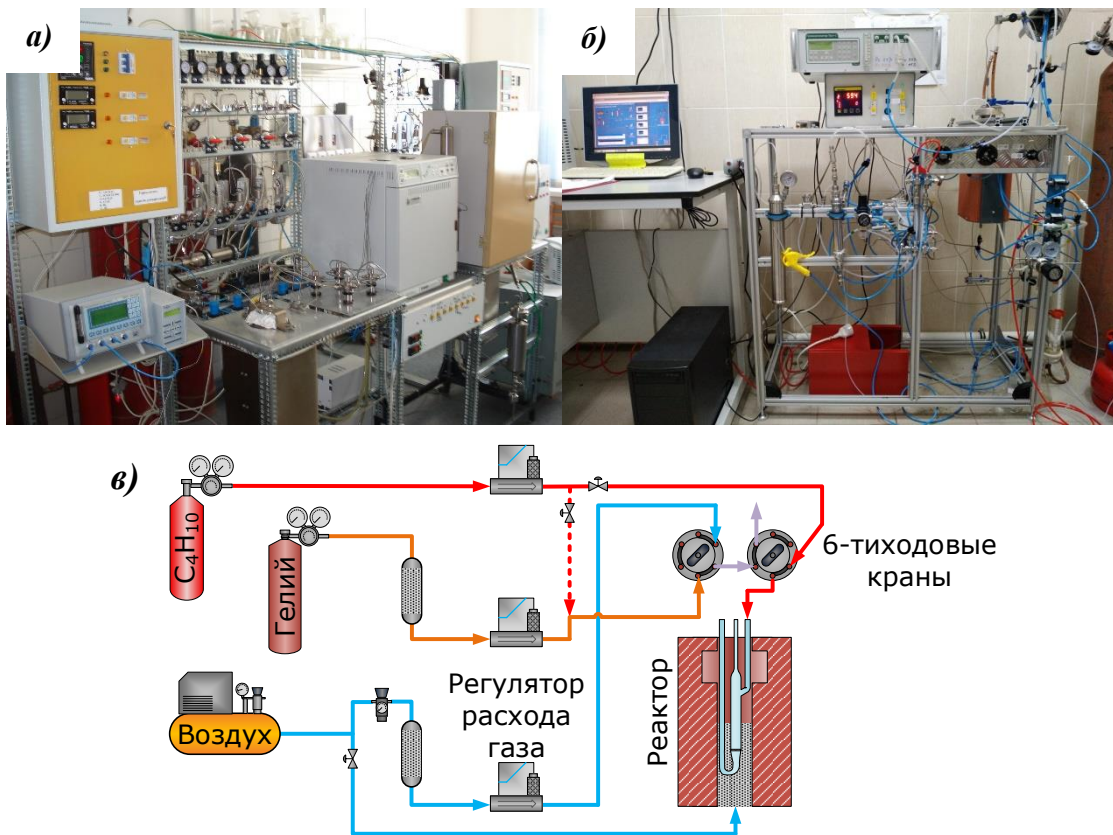


Рисунок 8 – Фотографии установок дегидрирования (а – установка 1. ИК СО РАН; б – установка 2. СПбГТИ(ТУ)) и их схематичное представление (в)

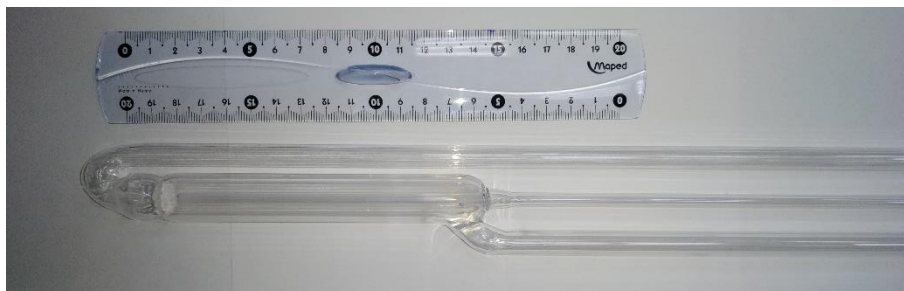


Рисунок 9 – Фотография реактора

Условия каталитических испытаний на установке 1:

Эксперименты в режиме кипящего слоя выполнены при загрузке катализатора 5 см³, для стационарного режима использовалась смесь 0,5 см³ катализатора и 1 см³ кварца.

Объемная скорость подачи изобутана при н.у. составляла – 400 ч⁻¹.

Условия каталитических испытаний на установке 2:

При исследовании кинетики процесса дегидрирования изобутана варьировались объем катализатора (0,2–2,0 см³), концентрация изобутана в смеси с гелием (отношение изобутана к гелию = 9:1–1:9), температура процесса (520–580 °С). Время пребывания составляло от 0,03 до 0,30 с⁻¹ в зависимости от температуры в реакторе и объема катализатора.

Информация об условиях проведения экспериментов представлена также в Таблице 6.

Таблица 6 – Условия проведения экспериментов по дегидрированию изобутана

Параметр	Установка 1 (ИК СО РАН)		Установка 2 (СПбГТИ(ТУ))
	Кипящий слой	Стационарный слой	Стационарный слой
Температура дегидрирования (°С)	580		520–580 (шаг 15°)
Объем катализатора (см ³)	5	0,5	0,2; 0,4; 0,9; 1,4; 2,0
Объем кварца (см ³)	–	1	–
Расход изобутана при н.у. (л/ч)	2	1	0,9–9,0 (шаг 0,9)
Расход водорода при н.у. (л/ч)	0,5	0,5	–
Расход гелия при н.у. (л/ч)	–	–	0,9–8,1 (шаг 0,9)
Объемная скорость (ч ⁻¹)	400 (по изо-С ₄ Н ₈ при н.у.)	2000 (по изо-С ₄ Н ₈ при н.у.)	12000–117000 (по смеси, при условиях эксперимента)

2.3.3 Анализ продуктов реакции

Анализ состава углеводородов проводили методом газовой хроматографии, условия которой представлены в Таблице 7.

Содержание водорода не учитывалось.

Содержание кокса рассчитывали в специальной программе по количествам СО и СО₂, выделяющихся при регенерации, которые непрерывно регистрировали на обеих установках газоанализатором ТЕСТ (BonAir Ltd, Россия) с помощью оптико-абсорбционного инфракрасного сенсора.

Таблица 7 – Условия анализа углеводородов методом газовой хроматографии

Параметр	Хроматограф	
	Установка 1. ИК СО РАН	Установка 2. СПБГТИ(ТУ)
	ГХ-1000 (Хромос, Россия)	GC-2010 Plus (Shimadzu, Япония)
Пламенно-ионизационный детектор	+	+
Капиллярная колонка	SiO ₂ : 30м	Supelco Petrocol DH (ID: 24160): 100 м × 0,25 мм, толщина пленки 0,5 мкм, стационарная фаза: полидиметилсилоксан
Газ-носитель (см/с), подпиточный газ (см ³ /мин)	–	Гелий (26,2), гелий (30)
Температура колонки/ программа нагрева	100 °С	1 °С/мин от 35 до 55 °С
Идентификация компонентов	Путем калибровки по эталонным веществам	С помощью газового хроматографа, оборудованного масс-спектрометром (GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония))
Расчет состава	Методом внутренней нормировки с относительными поправочными коэффициентами, для расчета использована площадь пика	С помощью программного обеспечения Dragon DNA
Другое	Отпор проб на анализ проводился из газового потока в режиме online путем автоматического поворота кранов дозаторов	Применяемая колонка не позволяла надежно отделять изобутен, бутен-1 и бутадиен. Однако, основываясь на результатах, полученных на установке 1, образованием бутадиена можно пренебречь. Содержание 1-бутена рассчитывалось на основе равновесного состава смеси, включающей 1-бутен и транс-2-бутен, которая приведена в [205]. Соотношение 1-бутена и транс-2-бутена при максимальной температуре (580 °С) составляет 0,95:1

2.3.4 Расчетные формулы

По результатам хроматографического анализа рассчитывали:

- 1) Степень превращения изобутана, X (%):

$$X = 100 \cdot \frac{C_{iC_4H_{10},ВХ} - C_{iC_4H_{10},ВЫХ}}{C_{iC_4H_{10},ВХ}}, \quad (6)$$

где $C_{iC_4H_{10},ВХ}$ и $C_{iC_4H_{10},ВЫХ}$ – мольная концентрация изобутана на входе и выходе из реактора, соответственно, мол. %.

2) Выход изобутена, Y (%):

$$Y = 100 \cdot \frac{C_{iC_4H_8,ВЫХ} - C_{iC_4H_8,ВХ}}{C_{iC_4H_{10},ВХ}}, \quad (7)$$

где $C_{iC_4H_8,ВЫХ}$ и $C_{iC_4H_8,ВХ}$ – мольная концентрация изобутена на входе и выходе из реактора, соответственно, мол. %.

3) Селективность по изобутену, S (%):

$$S = 100 \cdot Y/X. \quad (8)$$

Поскольку процесс дегидрирования протекает с изменением объема газов, использование мольных концентраций для расчета степени превращения изобутана и выхода изобутена, как показано в уравнениях 1 и 2, для экспериментов по кинетике не является корректным, поэтому был введен поправочный коэффициент (α), определяемый как:

$$\alpha = 1 - \frac{C_{CH_4,ВЫХ} + C_{C_3H_6,ВЫХ}}{2}, \quad (9)$$

где $C_{CH_4,ВЫХ}$ and $C_{C_3H_6,ВЫХ}$ мольные концентрации метана и пропена на выходе из реактора, соответственно, мол. %.

Вследствие чего, формулы для расчета степени превращения изобутана и выхода изобутена приобретают следующий вид:

$$X = 100 \cdot \frac{C_{iC_4H_{10},ВХ} - \frac{C_{iC_4H_{10},ВЫХ}}{\alpha}}{C_{iC_4H_{10},ВХ}}, \quad (10)$$

$$Y = 100 \cdot \frac{\frac{C_{iC_4H_8,ВЫХ}}{\alpha} - C_{iC_4H_8,ВХ}}{C_{iC_4H_{10},ВХ}}. \quad (11)$$

Время пребывания τ (с) рассчитывали путем деления объема катализатора на объемный расход газа.³

Для определения кинетических параметров процесса дегидрирования рассчитывали скорость превращения изобутана.

Предполагалось, что наблюдаемая скорость реакции $r^{\text{набл}}$ (моль/мин) состоит из термической (некаталитической) $r^{\text{терм}}$ (моль/(мин·л)) и каталитической ($r^{\text{кат}}$)' (моль/(мин·г)) составляющих:

$$r^{\text{набл}} = C_{iC_4H_{10},ВХ} \cdot \sum N_{ВХ} \cdot x^{\text{набл}} = (r^{\text{кат}})' \cdot m_{\text{кат}} + r^{\text{терм}} \cdot V', \quad (12)$$

³ Объемный расход газа в кинетических исследованиях рассчитан при температуре реакции.

где $\sum N_{\text{вх}}$ – суммарный мольный поток на входе, моль/мин; $x^{\text{набл}}$ – суммарная степень превращения, %; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; $V' = V_p - V_{\text{кат}}$, л; V_p – объем реактора, л; $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора, л.

Скорость термических реакций, определяемая в отсутствие катализатора, рассчитывалась по следующему уравнению:

$$r^{\text{терм}} = C_{iC_4H_{10},\text{вх}} \cdot \sum N_{\text{вх}} \cdot x^{\text{терм}} / V_p, \quad (13)$$

где $x^{\text{терм}}$ – степень превращения термических реакций, %.

В результате скорость каталитической реакции дегидрирования изобутана с поправкой на потенциальный вклад термических составляющих была определена как:

$$(r^{\text{кат}})' = \frac{C_{iC_4H_{10},\text{вх}} \cdot \sum N_{\text{вх}} \cdot x^{\text{набл}} - r^{\text{терм}} \cdot V'}{m_{\text{кат}}}. \quad (14)$$

Также использован альтернативный подход, подразумевающий рекомбинацию радикалов в присутствии катализатора и, следовательно, отсутствие некаталитической реакции. В этом случае скорость каталитической реакции равна наблюдаемой скорости реакции на единицу массы катализатора.

2.4 Методика зауглероживания

Зауглероживание осуществлялось по специальной методике. В основную часть реактора (Рисунок 10), с целью генерирования одного и того же состава газа для зауглероживания, был загружен алюмохромовый катализатор КДМ-М, за которым помещалась смесь кварца с исследуемым образцом. На вход подавался чистый изобутан с объемным расходом 2 л/ч. Продолжительность процесса составляла 1–1,5 ч при температуре в слое алюмохромового катализатора 580 °С.

Некоторые образцы для эксперимента брали разработанными (после 18 циклов) и перед зауглероживанием их прокаливали при 800 °С.

2.5 Кинетическое моделирование

Кинетические параметры оценивались из лабораторных экспериментов нелинейным регрессионным анализом с использованием симплекс-метода и Левенберга-Марквардта [206], а также программного обеспечения ModEst (Model Estimation) [207]. Процедура оценки параметров минимизирует целевую функцию – остаточную сумму квадратов (Q), которая определяется как:

$$Q = \sum (C_{\text{эксп.}} - C_{\text{расч.}})^2 \cdot w_f, \quad (15)$$

где $C_{\text{эксп.}}$ – концентрация компонентов, полученная из экспериментов, а $C_{\text{расч.}}$ – концентрация компонентов, рассчитанная моделью, w_f – весовой коэффициент для экспериментальной точки. Весовой коэффициент был установлен равным единице для всех экспериментальных точек. Статистический анализ проводился методом Монте-Карло с цепями Маркова (MCMC – Markov chain Monte Carlo), основанный на байесовском подходе [208].

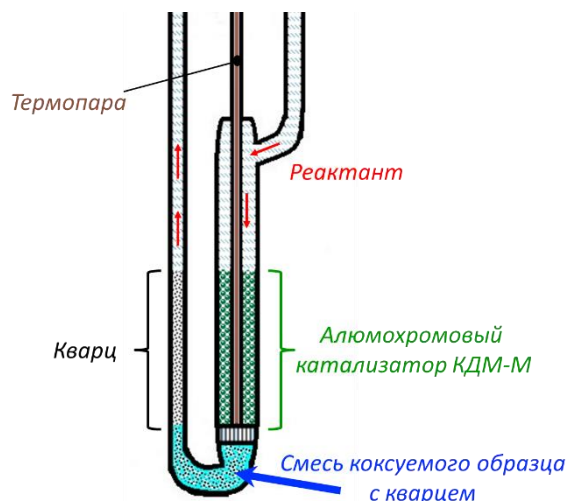


Рисунок 10 – Схематическое изображение метода зауглероживания с использованием алюмохромового катализатора КДМ-М

2.6 Тестовая реакция

В качестве тестовой реакции была использована реакция крекинга н-гексана. Процесс проводился аналогично методике, описанной в [209], при атмосферном давлении и температуре 505 °С в реакторе проточного типа с загрузкой катализатора 1 г.

Размер зерен катализатора 140–500 мкм получали путем прессования порошка и дробления с отсевом нужной фракции на ситах 0,14 мм и 0,50 мм. Сырье подавалось потоком осушенного гелия, насыщенного н-гексаном, путем барботажа газа через слой жидкого н-гексана. Массовая скорость подачи соответствовала 0,58 г_{н-гексана}/(г_{кат}·ч). Продукты реакции собирались в газометре и анализировались через 30-минутный промежуток времени с опорожнением после отбора каждой пробы. Перед началом опыта катализатор подвергался процедуре активации (удаления влаги) путем продувки осушенным гелием в течение одного часа при температуре 505 °С.

Анализ состава сырья и продуктов выполнялся на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus (Таблица 7).

Мольные расходы исходных веществ и образовавшихся продуктов рассчитывались следующим образом:

$$N_i = G \cdot C_i^{in/out} / M_i, \quad (16)$$

где N_i – количество i -го компонента, участвующего в реакции, моль/ч; G – массовый расход сырья на входе в реактор, г/ч; $C_i^{in/out}$ – массовая доля i -го компонента на входе/выходе из реактора; M_i – молярная масса компонента, г/моль.

Степень превращения н-гексана рассчитывалась по формуле:

$$X = 100 \cdot (N_{H-C_6}^{in} - N_{H-C_6}^{out}) / N_{H-C_6}^{in}, \quad (17)$$

где $N_{H-C_6}^{in/out}$ – мольный расход н-гексана на входе/выходе из реактора, моль/ч.

Селективность образования продуктов (S_i , %_{норм}) рассчитывалась через значения выходов, нормализованных по числу атомов углерода [210], с использованием следующего выражения:

$$S_i = 100 \cdot \frac{Y}{X} = \frac{100 \cdot x \cdot (N_i^{out} - N_i^{in})}{6 \cdot X \cdot N_{H-C_6}^{in}}, \quad (18)$$

где x – количество атомов углерода в продукте; Y – выход продукта, %_{норм}.

Для оценки маршрутов реакции использована методика, приведенная в [211], в которой рассматриваются скорости реакций согласно принципиальной схеме, приведенной на Рисунке 11.



Рисунок 11 – Пути каталитического превращения н-гексана [211]

Скорость реакций протолитического крекинга ($r_{ПК}$) рассчитывалась с учетом суммы селективностей образования н-алканов C_1-C_4 ($S_{ПК}$) по формуле:

$$r_{ПК} = WHSV \cdot X \cdot S_{ПК} / M_{H-C_6H_{14}}, \quad (19)$$

$$S_{ПК} = S_{CH_4} + S_{C_2H_6} + S_{C_3H_8} + S_{H-C_4H_{10}}, \quad (20)$$

где $WHSV$ – массовая скорость подачи н-гексана, г/($\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{с}$).

Скорость реакций дегидрирования ($r_{\text{ДЕГ}}$) рассчитывалась по сумме селективностей образования алкенов C_2 – C_6 ($S_{C=}$) с вычетом селективности по крекингу, т.к. в протолитическом крекинге на каждый моль образованного н-алкана должен приходиться 1 моль алкена. Таким образом, балансовое количество алкенов образуется в реакциях дегидрирования н-гексана и продуктов, образовавшихся в результате крекинга:

$$r_{\text{ДЕГ}} = WHSV \cdot X \cdot (S_{C=} - S_{\text{ПК}}) / M_{n-C_6H_{14}}, \quad (21)$$

$$S_{C=} = S_{C_2H_4} + S_{C_3H_6} + S_{C_4H_8} + S_{C_5H_{10}} + S_{C_6H_{12}}. \quad (22)$$

Скорость реакций с переносом гидрид-иона (r_H) рассчитывалась с учетом селективностей образования разветвленных алканов и н-пентана:

$$r_H = WHSV \cdot X \cdot (S_{n-C_5H_{12}} + S_{\text{изо-C}_4H_{10}} + S_{\text{изо-C}_5H_{12}} + \dots) / M_{n-C_6H_{14}}. \quad (23)$$

Скорость реакций олигомеризации рассчитывалась через селективность образования C_7+ .

2.7 Физико-химические методы исследования

2.7.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Качественное определение фазового состава образцов проводилось на рентгеновской дифракционной системе SmartLab III (Rigaku, США), оснащенной 1D детектором (DteX250), и дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с независимыми вращениями счетчиков при следующих общих условиях: излучение CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Ni-фильтр), напряжение 40 кВ, ток 30 мА, скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Ширина шага на Rigaku была $0,01^\circ$, на Shimadzu – $0,02^\circ$. Время экспозиции в последнем случае составляла 3,6 с, а используемые щели D:S:R = 1:1:0.3.

Дифрактограммы четырех образцов (Al_2O_3 -650, Al_2O_3 -850, 6 и 9 мас. % Ga/ Al_2O_3 -850) записаны в режиме многократного сканирования на Rigaku со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$. Полученные 8–10 сканирований для каждого образца были усреднены и проанализированы.

Идентификация фаз в носителях и катализаторах проводилась путем сравнения полученных дифрактограмм с базой данных ICDD PDF-2. Средние размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера.

2.7.2 Синхронный термический анализ (ДТА/ТГА)

Качественное и количественное содержание гидроксидных фаз в исходных продуктах ТА гиббсита, углеродсодержащих соединений на отработанных катализаторах, а также ППП реагентов определялись на синхронном термоанализаторе DTG-60A (Shimadzu, Япония).

Образцы (до 50 мг) нагревали со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 800–900 °С в воздухе в статическом режиме. Точность определения массы составляет $\pm 1\%$.

2.7.3 Анализ текстурных характеристик

Текстурные свойства определялись методом низкотемпературной адсорбции азота при –196 °С на универсальном анализаторе Autosorb-6iSA (Quantachrome Instruments, США). Перед измерениями образцы (0,1–0,2 г) дегазировались при температуре 120–250 °С⁴ в вакууме до остаточного давления 12 Па в течение 1 часа. Удельная площадь поверхности рассчитывалась по методу многоточечного БЕТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) [212]. Наличие микропор определялось по Alpha-S методу (α_s) [213], а распределение пор по размерам – с помощью метода ТФП [214], исходя из предположения [212], что анализ размера узких мезопор не может быть надежно выполнен с помощью подходов, основанных на уравнении Кельвина, таких как метод ВЖ (от англ. Barrett–Joyner–Halenda) [215]. Такие методы недооценивают количество пор диаметром менее 10 нм приблизительно на 20–30%. [214, 216, 217].

2.7.4 Определение фракционного состава порошков

Фракционный состав продуктов ТА гиббсита определялся методом лазерной дифракции (МЛД) на анализаторе частиц SALD-2300 (Shimadzu, Япония). Перед анализом проводилось ультразвуковое диспергирование пробы в воде в течение 5 минут. Коэффициент рефракции образцов составлял 1,55–1,60.

2.7.5 Определение кислотно-основных свойств поверхности

1) Общая кислотность поверхности определена с помощью температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака при атмосферном давлении на приборе AutoChem 2910 (Micromeritics, США) с детектором по теплопроводности, который чувствителен к незначительным изменениям концентраций газов, и охладителем KwikCool (Micromeritics, США). Методика проведения эксперимента заключалась в следующем:

1) Определенное количество образца (~ 0,17 г) было помещено в адсорбционный сосуд (U-образный реактор) поверх слоя кварцевой ваты в зону термопары. С целью удаления водяных паров или других адсорбированных веществ образец предварительно нагревался до 120–850 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке гелия с расходом 20 мл/мин (при стандартной температуре и давлении) и выдерживался в этих условиях в течение часа; затем охлаждался до 100 °С со скоростью 10 °С/мин и снова выдерживался час.

⁴ Для исходных ЦТА-продуктов температура дегазации не превышала 150 °С.

2 После дегазации через образец пропускалась смесь 5 об. % NH_3/He (20 мл/мин) в течение часа при 100 °С до насыщения кислотных центров аммиаком, после чего следовала продувка чистым гелием (20 мл/мин) в течение 1 часа для удаления с поверхности физически адсорбированных форм аммиака.

3 Спектры ТПД NH_3 регистрировались при нагреве образца в He (20 мл/мин) со скоростью 10 °С/мин до температуры его прокаливания.

4 Концентрация кислотных центров рассчитывалась по следующему уравнению:

$$n_s = \frac{S_2}{S_1} \cdot n_{\text{NH}_3} / m_{\text{кат}}, \quad (24)$$

где n_s – кислотность образца, ммоль/г; S_2 – площадь пика NH_3 ; S_1 – средняя площадь пика 1 мл 5 об. % NH_3 ; n_{NH_3} составляет $2,02 \cdot 10^{-3}$ (при 28,5 °С), ммоль.

5 На этапе десорбции газа, выходные газы из AutoChem анализировались в режиме онлайн с использованием квадрупольного масс-спектрометра Balzers OmniStar (Германия).

2) Методом, аналогичным описанному, была определена общая основность поверхности образцов с помощью ТПД CO_2 на вышеупомянутом оборудовании.

Образец нагревался до температуры прокаливания со скоростью 10 °С/мин в токе гелия (20 мл/мин) и выдерживался в этих условиях час, затем охлаждался до 100 °С со скоростью 10 °С/мин и снова выдерживался час. После чего подавалась сначала смесь 5 об. % CO_2/He (50 мл/мин), а затем чистый гелий (20 мл/мин) в течение часа. Спектры ТПД CO_2 регистрировались в токе гелия (20 мл/мин) при нагреве до температуры прокаливания образца со скоростью 10 °С/мин.

3) Концентрация кислотных центров Бренстеда и Льюиса определена инфракрасной спектроскопией (ATI Mattson, США) с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Для анализа спрессовывали тонкую пластинку образца (15–25 мг при давлении 2 тонны в течение 5 минут) и помещали ее в специально изготовленную кювету с охлаждающей рубашкой, которую вакуумировали, нагревали до 450 °С и выдерживали в течение 1 часа. Затем температуру снижали до 100 °С и регистрировали фоновый спектр образца, после чего проводили адсорбцию пиридина в течение 30 минут при той же температуре. Для определения слабых, средних и сильных кислотных центров десорбция проводилась при 250, 350 и 450 °С в течение 1 часа [218–220], после каждого подъема температура снижалась до 100 °С и записывались спектры образца. Спектральные полосы при 1545 см^{-1} и при 1450 см^{-1} были использованы для идентификации кислотных центров Бренстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ), соответственно. Количественное БКЦ и ЛКЦ рассчитывали с помощью констант, предложенных в [221].

4) Функциональность поверхности образцов была изучена также методом селективной адсорбции из водных растворов ряда кислотно-основных индикаторов с различными

собственными значениями pK_a [222] в диапазоне от $-4,4$ до $14,2$ на участках поверхности с соответствующими значениями pK_a , что приводило к изменению показателя оптической плотности раствора.

Вследствие диссоциации молекул-индикаторов со специфическими константами pK_a их диссоциированные фрагменты имеют тенденцию селективно адсорбироваться на определенных участках поверхности (также подвергающихся диссоциации в воде с аналогичными значениями pK_a), замещая хемосорбированную или физически адсорбированную воду, гидроксилы, протоны и т.д. В частности, индикаторы с самыми низкими (обычно отрицательными) значениями pK_a селективно адсорбируются на основных центрах Льюиса, которые имеют пары свободных электронов и способны взаимодействовать с протонами. С увеличением собственных значений pK_a индикаторов их адсорбция происходит на соответствующих кислотных центрах Бренстеда ($pK_a \sim 0 \dots 7$, поверхностные ОН-группы, способные к отрыву протонов), основных центрах Бренстеда ($pK_a \sim 7 \dots 14$, поверхностные ОН-группы с тенденцией к расщеплению гидроксильного иона) и кислотные центры Льюиса (pK_a выше, чем 14 , электронно-акцепторными атомами или ионами).

Экспериментальная процедура подробно описана Мякиным и соавторами [223–225]. Другим фактором, способствующим изменению оптической плотности, является изменение кислотности водной среды в результате взаимодействия воды с поверхностными участками. По этой причине проведенный анализ включал спектрофотометрические измерения с использованием ультрафиолетового спектрофотометра SS2109UV (LEKI, Россия) и UV-1800 (Shimadzu, Япония) следующих значений оптической плотности (D): D_0 – для исходного водного раствора индикатора определенной концентрации; D_1 – для того же раствора, содержащего образец анализируемого соединения определенной массы, где как показатель адсорбции, так и изменение pH влияют на оптическую плотность; D_2 – для того же раствора, добавленный растворитель (вода) декантируется после контакта с образцом того же веса. В этом случае на оптическую плотность влияет только значение pH, изменяемое из-за взаимодействия растворителя с поверхностью. Этот фактор учитывается при расчетах. Описанные выше измерения позволяют оценить центры адсорбции с определенным pK на исследуемой поверхности в соответствии со следующим уравнением:

$$Q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \cdot C_{\text{инд}} \cdot V_{\text{инд}} / D_0, \quad (25)$$

где $C_{\text{инд}}$ – концентрация индикаторного раствора; $V_{\text{инд}}$ – объем индикаторного раствора, используемого в анализе; m_1 и m_2 – масса образцов для измерения D_1 и D_2 , соответственно. Знак «+» соответствует случаю, когда $D_1 < D_0$, а $D_2 > D_0$, т.е. изменения оптической плотности, вызванные адсорбцией индикатора и взаимодействиями с водой, противоположны, а

уменьшение оптической плотности из-за показателя адсорбции больше, чем увеличение из-за взаимодействия воды с поверхностью. Знак «←» соответствует однонаправленным изменениям оптической плотности, вызванным как адсорбционным взаимодействием, так и взаимодействием воды с поверхностью ($D_1 < D_0$ и $D_2 < D_0$, т.е. взаимодействие воды с поверхностью приводит либо к уменьшению оптической плотности, либо к увеличению этого значения, но при более заметном уменьшении, вызванном адсорбцией).

Индикаторы, использованные в работе, и дополнительные подробности экспериментальной методики описаны в работе [225].

2.7.6 Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ)

Восстановительная способность нанесенного оксида галлия, а также содержание CrO_3 в хромосодержащих катализаторах определялись на приборе проточного типа с детектором по теплопроводности Хемосорб (СОЛО, Россия). Предварительно, перед восстановлением, образец (массой ~ 100 мг) дегазировали в токе аргона при 400 °С в течение 30 минут. Восстановление проводили смесью 10 об. % (2 мл/мин) H_2 в аргоне (18 мл/мин) от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. В качестве эталона для калибровки поглощения водорода использовался CuO . Изопропанол, замороженный в жидком азоте, использовался в качестве ловушки воды.

2.7.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Микрофотографии образцов были получены в режиме обратно-рассеянных электронов с использованием микроскопа VEGA 3 SBH (Tescan, Чешская Республика). Рентгенофлуоресцентный анализ выполнен на том же микроскопе с использованием EDX-приставки INCAx-act.

2.7.8 Химический анализ ионов Cr(VI)

Определение содержания высоковалентного хрома проводилось по следующей методике:

На аналитических весах взвешивалось $0,4\text{--}0,6$ г измельченного образца (результат записывался с точностью до пятого знака). Навеска помещалась в колбу, куда добавлялось 25 см³ 24%-го раствора H_2SO_4 и 10 см³ 5%-го раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Полученная смесь перемешивалась в течение $5\text{--}7$ мин, затем к ней добавлялось 10 см³ 20%-го раствора KI , после чего все снова тщательно перемешивалась с закрытой пробкой в течение 30 с.

Колба с полученным раствором ставилась в темное место на 5 мин, после которых добавлялось 100 см³ дистиллированной воды и $3\text{--}5$ капель крахмала. Данный раствор при хорошем освещении титровался раствором тиосульфата натрия ($0,1$ г-экв/дм³) до приобретения

светло-голубого цвета. Параллельно был проведен контрольный опыт (нулевая проба) с теми же реактивами.

Аналогичным образом для определения водорастворимой части хрома взвешивалось и помещалось в колбу 0,4–0,6 г образца, к которому добавлялось 25 см³ дистиллированной воды. Затем колба кипятилась в течение 30 мин. Далее раствор охлаждался, отфильтровывался, а объем в колбе доводился до метки. Анализ проводился аналогично анализу на общее содержание Cr⁶⁺.

Массовая доля оксида шестивалентного хрома определялась по следующей формуле:

$$CrO_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,00333 \cdot 100}{m}, \quad (26)$$

где V₁ и V₂ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в рабочем и контрольном опытах, соответственно, см³; 0,00333 – масса CrO₃, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 г-экв/дм³, г; m – масса анализируемой навески образца катализатора, г.

Результаты отдельных определений вычислялись с точностью до второго десятичного знака, результат анализа – до первого знака. Пределы допускаемого значения суммарной абсолютной погрешности определения массовой доли ±0,04% при доверительной вероятности 0,95.

2.7.9 Определение аморфной и кристаллической оксидных фаз в продуктах ТА гиббсита

Основной проблемой исследования продуктов ТА гиббсита является сложность количественного определения отдельных фаз в многофазной системе, поэтому были использованы дополнительные методики.

1) Методика регидратации

Процесс регидратации продуктов ТА гиббсита проводился в стеклянном реакторе при непрерывном перемешивании в ультратермостате (Рисунок 12) при температурах 30–35, 70–90 и 90 °С. Навеска образца заливалась водой из расчета получения суспензии с концентрацией 100 г/л. Щелочная регидратация проводилась в присутствии раствора аммиака или гидроксида натрия (рН = 10–11). Время регидратации варьировалось от 3 до 24 часов. Продукты регидратации отделялись и промывались на фильтре синей ленты до нейтральной среды, а затем сушились при температуре 100–110 °С.

2) Химическая активность продуктов ТА гиббсита определялась по степени растворения в 5М NaOH при 60 °С в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Выделенная фракция частиц (40–90 мкм) анализируемого образца заливалась раствором щелочи из расчета получения суспензии с концентрацией 0,2 г Al₂O₃/мл (предпочтительно 10 г на 50 мл 5М NaOH).

Химическая активность (A, %) рассчитывалась по формуле:

$$A = (m_0 - m_n) \cdot 100/m_0, \quad (27)$$

где m_0 – масса исходного образца, m_n – масса его нерастворившейся части. Количество нерастворившейся части определялось фильтрованием остатка и промывкой его дистиллированной водой с последующей сушкой при 100–110 °С до постоянной массы. Химическая активность гидроксидов и оксидов алюминия приведена в Таблице 8.

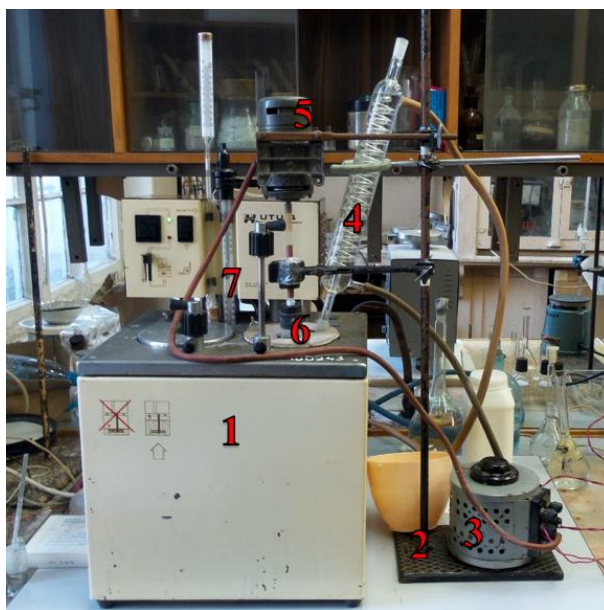


Рисунок 12 – Установка для регидратации и растворения. 1 – ультратермостат UTU-4 (Poland); 2 – штатив; 3 – ЛАТР; 4 – спиральный холодильник с наружным охлаждением ХСН; 5 – швейный мотор со стеклянной мешалкой; 6 – круглодонная трехгорлая колба 250 мл; 7 – ртутный электроконтактный термометр

Таблица 8 – Химическая активность (растворимость в NaOH) некоторых форм гидроксидов и оксидов алюминия [226]

№	Вещество	A (%)
1	Гиббсит	8
2	Бемит	2,5
3	Псевдобемит	32
4	γ -Al ₂ O ₃	27
5	γ -Al ₂ O ₃ из бемита	2,8
6	γ -Al ₂ O ₃ из псевдобемита	5
7	Аморфный гидроксид	92

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИББСИТА

3.1 Физико-химические свойства продуктов термоактивации

Характеристики исходного носителя могут оказывать существенное влияние на состояние активного компонента и каталитические свойства катализатора в целом [163]. К числу основных характеристик носителя относятся его фазовый состав, удельная поверхность, пористая структура и кислотно-основные свойства поверхности. Если первые три характеристики в зависимости от режимов термоактивации продукта ТА к настоящему времени достаточно подробно описаны в литературе [180, 181, 204, 227], то кислотно-основные свойства поверхности, а также зависимость характеристик продукта ТА от способа получения исходного гиббсита изучены фрагментарно.

3.1.1 Морфология и элементный состав

Как уже сообщалось [204], гиббсит, полученный методом спекания из нефелинового сырья и по методу Байера из бокситов, а также продукты термоактивации на их основе, различаются морфологией частиц. В первом случае (метод спекания) частицы имеют почти правильную сферическую форму с рельефной поверхностью в виде хаотично торчащих тонких стержней (Рисунок 13).

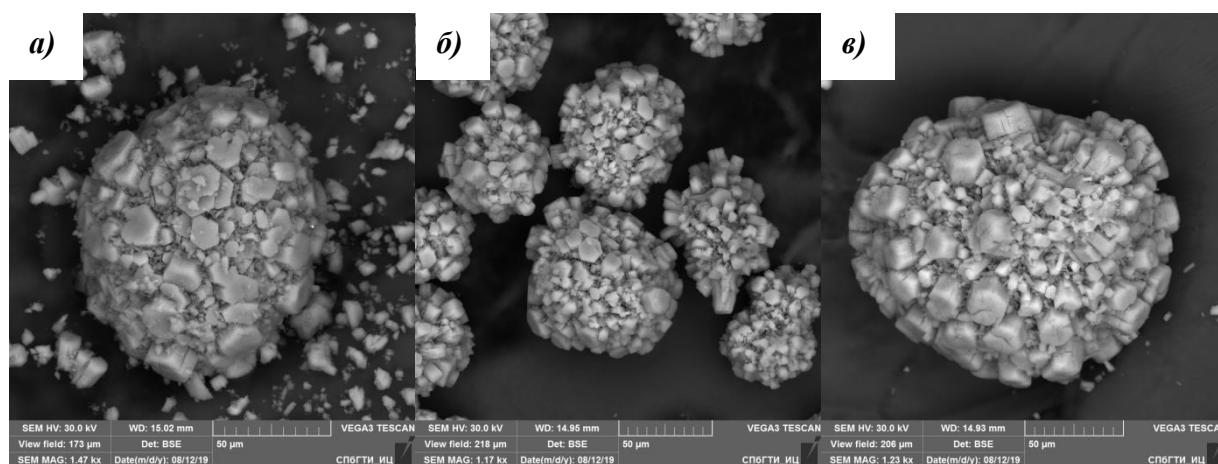


Рисунок 13 – Электронно-микроскопические снимки продуктов термоактивации гиббсита, полученного методом спекания из нефелинового сырья (а – А-ЦТА, б – ЦТА п. 48, в – ТХА)

Морфология частиц, получаемых по методу Байера, более разнообразна: большая часть из них представляет собой сростки мелких неупорядоченно упакованных объемных частиц

неправильной формы (Рисунок 14а); крупные частицы (от 100 мкм) содержат расположенные параллельно трещины (Рисунок 14б); не исключено формирование частиц сферической формы (Рисунок 14в).

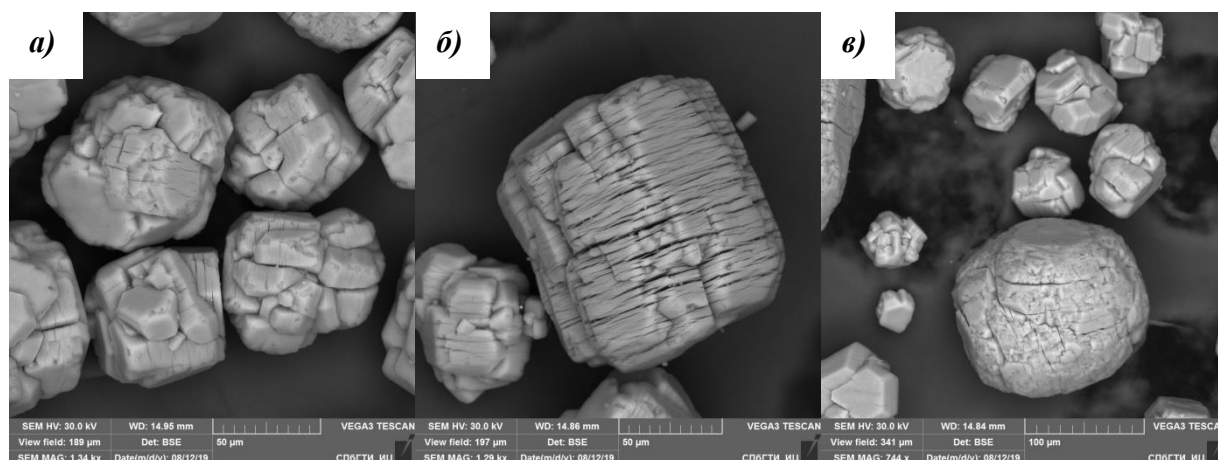


Рисунок 14 – Электронно-микроскопические снимки продуктов термоактивации, полученных из бокситов по методу Байера (а – ЦТА п. 88, б – Б-ЦТА-62/2, в – ЦТА п. 40)

В составе одного из промышленных продуктов термоактивации (ЦТА-2014) обнаружены частицы различной морфологии (Рисунок 15а). Это указывает на то, что при приготовлении промышленной партии носителя катализаторного завода ООО «Фор-Алюмина» используют смесь гиббситов различного происхождения. Этот технологический прием, очевидно, используется для контроля распределения размера частиц носителя, поскольку некоторые частицы бокситового происхождения явно превосходят по размерам частицы, полученные из нефелинового концентрата (Рисунок 15б).

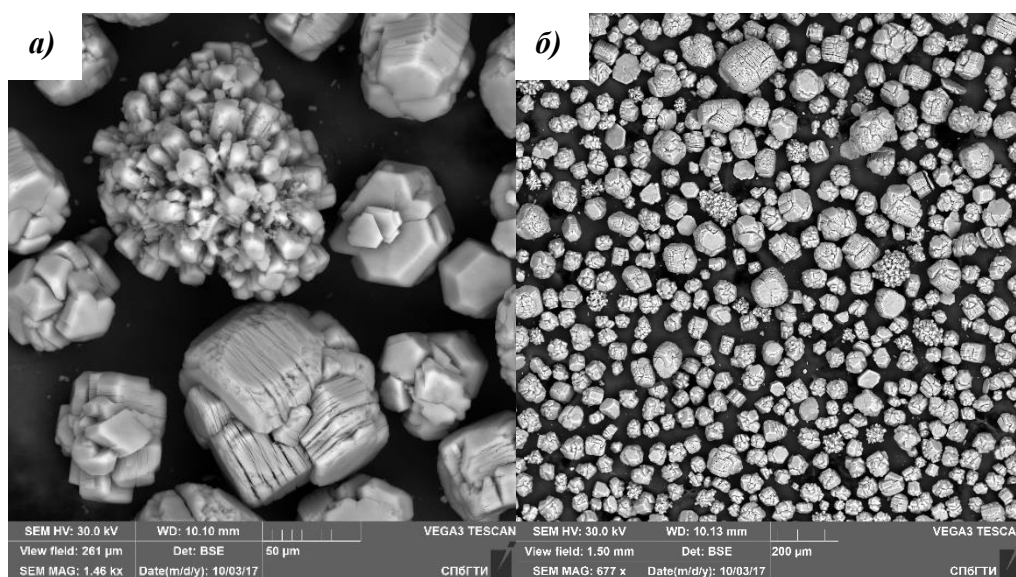


Рисунок 15 – Электронно-микроскопические снимки продукта ЦТА-2014

Исследуемые продукты термоактивации гиббсита содержат до 0,5 мас. % оксида натрия, без которого, как известно, не была бы устойчива структура предшественника – гиббсита (Таблица 9). Насколько можно судить по представленным результатам в Таблице 9, в продуктах ТА гиббсита, полученного по методу Байера, остается большее количество примесей оксида натрия, чем в продуктах ТА гиббсита нефелинового происхождения.

Таблица 9 – Содержание оксида натрия в исходных образцах

Образец	Технология получения	Na ₂ O (мас. %)
А-ЦТА	Спекания	0,28
ЦТА п. 48		0,35
ТХА		0,29
Б-ЦТА-62/2	Байера	0,33
ЦТА п. 40		0,46
ЦТА п. 88		0,47
Примечание – Погрешность определения 0,01–0,02 мас. %		

3.1.2 Сопоставление данных рентгенофазового и термического анализов

По данным РФА, продукты термоактивации гиббсита, полученного как по методу Байера, так и по методу спекания (Рисунок 16), содержат бемит, образовавшийся в объеме крупных частиц порошка под действием гидротермальных условий [162], и остатки неразложившегося гиббсита. Неполное разложение гиббсита возможно, например, если температура теплоносителя поддерживалась на уровне, недостаточном для быстрого прогрева частиц гиббсита (особенно наиболее крупных, с размером > 80–100 мкм) за время их пребывания в горячей части реактора; или в случае превышения величины массового расхода реагента, которая определяется геометрией теплоносителя (тарели) и размером частиц реагента [181].

Противоположная ситуация, когда могут быть обнаружены только следы гидроксидных фаз в продуктах термоактивации гиббсита, также возможна. Такая ситуация характерна для обоих способов получения гиббсита (Б-ЦТА-62/2, П-ЦТА). При этом наличие широкого дифракционного пика на рентгенограммах в диапазоне 65–75° 2θ дает основание предполагать, что эти образцы (Б-ЦТА-62/2, П-ЦТА) содержат высокодиспергированную фазу Al₂O₃, которая, исходя из генезиса продуктов термоактивации, может отвечать χ- и γ-модификациям.

Присутствие оксида алюминия в составе продуктов ТА гиббсита указывает на термоактивацию гиббсита с последующим разложением гидроксидных фаз. Такому процессу

может способствовать, например, слишком высокая температура теплоносителя или длительное время пребывания порошка в горячей зоне реактора.

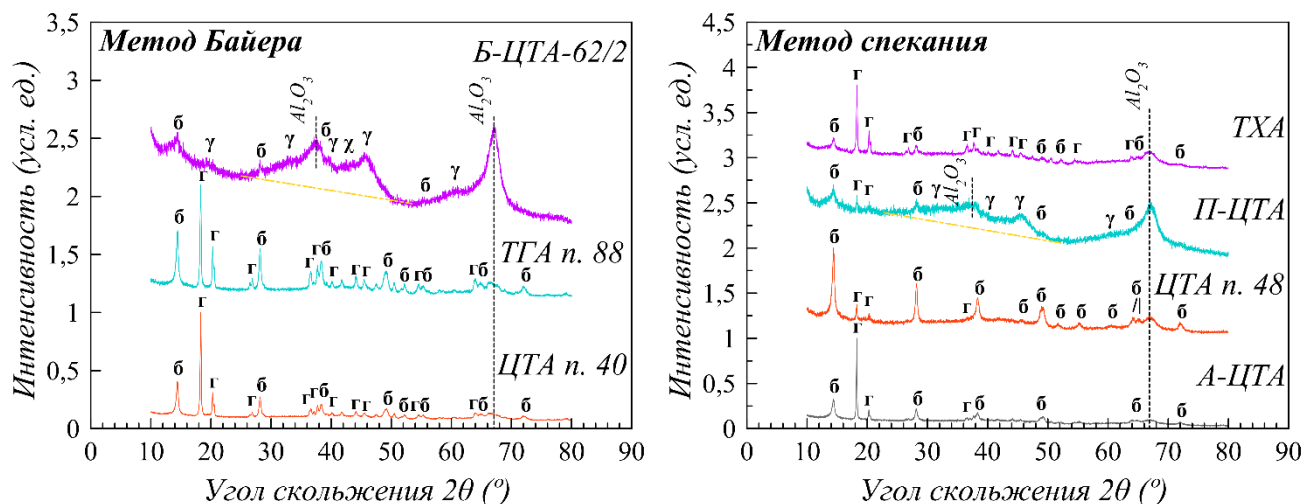


Рисунок 16 – Дифрактограммы исходных продуктов ТА гиббсита, приготовленного по методу Байера и методом спекания (б – бемит; г – гиббсит; γ – γ - Al_2O_3 ; χ – χ - Al_2O_3)

О наличии в составе χ -модификации свидетельствует поднятие фона в области $43^\circ 2\theta$, что не характерно для γ - Al_2O_3 (Рисунок 17). Продукт П-ЦТА, по сравнению с Б-ЦТА-62/2, имеет более слабые и сильно уширенные пики, что указывает на большую аморфизованность образца.

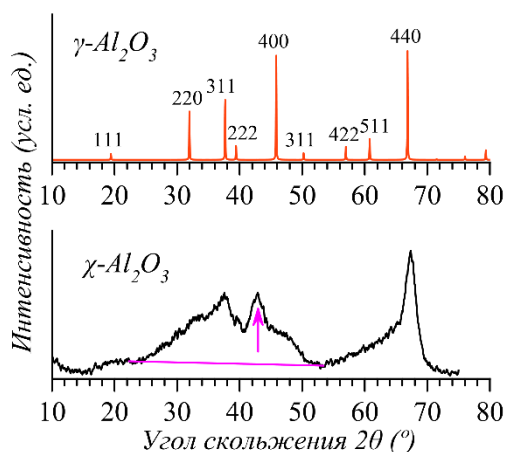


Рисунок 17 – Дифрактограммы образцов сравнения γ - Al_2O_3 (ICSD №66559) и χ - Al_2O_3 (приготовленного из тонкомолотого гиббсита)

На Рисунке 18, а также в приложениях А–И представлены рентгенодифракционные спектры термического генезиса всех исследуемых продуктов ТА гиббсита. Для всех образцов, прокаленных, начиная от 550°C , характерны рефлекссы, соответствующие γ - Al_2O_3 с кубической структурой [228]. Однако интенсивный фон, уширенные пики и перераспределение их

интенсивностей являются свидетельствами низкой кристалличности и несовершенства структуры полученных образцов. При температуре обработки 820 °С наблюдается небольшое расщепление пиков (400) и (440), что может говорить о тетрагональном искажении кубической решетки. Также при этом увеличивается средний размер кристаллитов. Из Рисунка 18 видно, что рентгенограммы продуктов ТА гиббсита, прокаленных при 820 °С, достаточно идентичны.

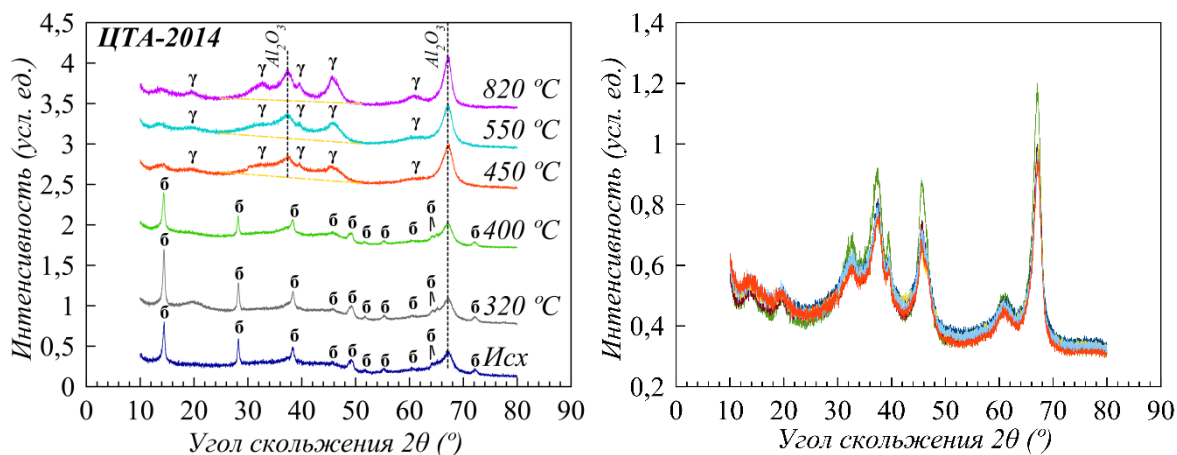


Рисунок 18 – Рентгенограммы ЦТА-2014, прокаленного при различных температурах (слева) и всех исследуемых продуктов ТА гиббсита, прокаленных при 820 °С (справа)

Более точную количественную интерпретацию фазового состава продуктов термоактивации можно сделать по данным термического анализа, результаты которого представлены в Таблице 10, где указано содержание гиббсита (Гб), бемита (Бе) и аморфной и кристаллических фаз Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 10 – Состав продуктов ТА гиббсита (без предварительного отсева)

№	Образец	Технология получения	Фазовый состав по ДТА/ТГА (мас. %)			Адс. влага (мас. %)
			Гб	Бе	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
1	А-ЦТА	Спекания	11,4	15,9	72,7	7,7
2	П-ЦТА	Спекания	1,4	5,8	92,8	3,7
3	Б-ЦТА-62/2	Байера	н/о	н/о	100,0	8,2
4	ЦТА п. 40	Байера	23,5	20,8	55,6	6,5
5	ЦТА п. 48	Спекания	6,4	20,3	73,4	9,7
6	ЦТА п. 88	Байера	24,9	19,9	55,2	5,8
7	ЦТА-2014	Байера + спекания	н/о	16,6	83,4	7,5
8	ТХА	Спекания	10,2	9,0	80,8	4,2

При нагревании образцов на кривой ДТА наблюдаются до трех эндо-эффектов с максимумами (Рисунок 19, приложения А–И): I – $135,5 \pm 10,5$ °С – удаление физической воды (сверх стехиометрии); II – 298 ± 13 °С – разложение остаточного гиббсита до χ - Al_2O_3 ; III – $514,5 \pm 4,5$ °С – разложение AlOOH до γ - Al_2O_3 . Причем температура максимума разложения гиббсита тем выше, чем больше его содержание в продукте. В температурном интервале после разложения гиббсита и до начала разложения бемита отмечается существенная потеря массы – до 4 мас. %, относящаяся, вероятно, к разложению аморфной фазы (гидроксиоксида алюминия). После разложения бемита происходит дальнейшая перестройка структуры и удаление ОН-групп, сопровождающееся небольшой потерей массы (до 1,5%).

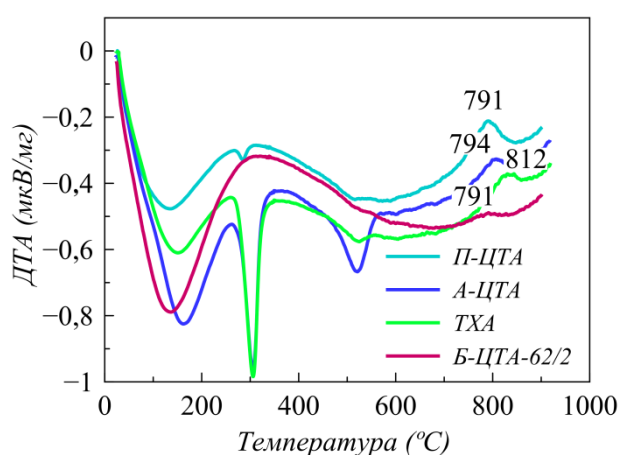


Рисунок 19 – Дифференциально-термический анализ продуктов ТА

При 791–812 °С для некоторых образцов наблюдается экзо-эффект, идущий практически без изменения в массе, который относится к кристаллизации аморфной фазы. Согласно литературным данным [230], именно наличие этого экзо-эффекта может качественно указывать на присутствие в образцах после термоактивации аморфной оксидно-гидроксидоподобной фазы. Отсутствие экзо-эффекта, напротив, свидетельствует о наличии в образце высокодисперсной кристаллической оксидной фазы [180]. Для трех продуктов, которые были получены из гиббсита по методу спекания, кристаллизация аморфной фазы наиболее выражена (Рисунок 19): А-ЦТА, П-ЦТА и ТХА. Кроме того, для Б-ЦТА-62/2 термограмма имеет слабый экзо-эффект в области 800 °С, помимо которого, других тепловых эффектов нет, что указывает, как и в случае РФА, на разложение гидроксидов алюминия до γ - и χ - Al_2O_3 в реакторе после термоактивации гиббсита.

Для остальных образцов, полученных во вращающейся промышленной печи (ЦТА-2014, ЦТА п. 40, 48, 88), тепловых эффектов кристаллизации аморфной фазы не зафиксировано.

Согласно полученным результатам, образование бемита при термоактивации гиббсита практически неизбежно; его содержание варьируется от 5,8 до 20,8 мас. %. Только при терморазложении мелкодисперсного $\text{Al}(\text{OH})_3$ (размер первичных кристаллов меньше 20 нм) образуется чистая фаза $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [228, 231]. Даже при разложении гиббсита в печи синхронного термоанализатора происходит двухступенчатая дегидратация гиббсита, т.е. часть гиббсита превращается в бемит, который при более высокой температуре разлагается до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обе ступени имеют характерные эндо-эффекты (Рисунок 20). Однако гиббсит, который остается после термоактивации, больше не разлагается до бемита.

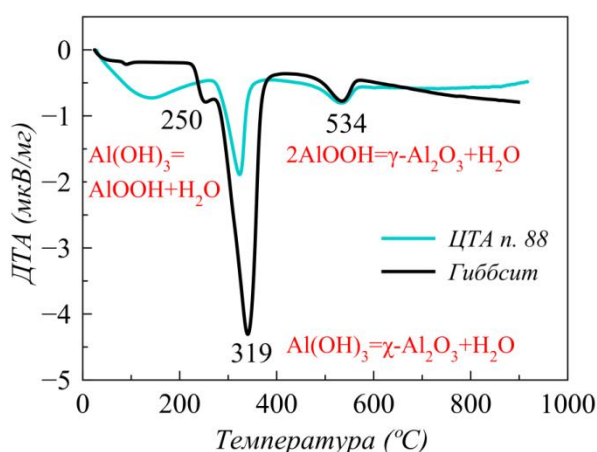


Рисунок 20 – Сравнение кривых ДТА гиббсита и продукта ТА

Таким образом, образцы продуктов ТА гиббсита, изученные в работе, отличаются полнотой разложения гиббсита, содержанием бемита и долей оксидной составляющей, что должно существенно отразиться на их химической активности и способности к регидратации, которые будут рассмотрены далее.

3.1.3 Определение химической активности

Одним из основных свойств продукта ТА гиббсита в сравнении с другими соединениями алюминия (оксиды, гидроксиды) является его высокая химическая активность по отношению к кислотам и щелочам. Чем выше степень кристалличности, тем меньше будет химическая активность.

В Таблице 11 представлены значения химической активности исследуемых продуктов ТА гиббсита, полученных при растворении в NaOH . Как можно видеть из Таблицы 11, наибольшей химической активностью обладают продукты термоактивации гиббсита, полученные по методу спекания.

Таблица 11 – Фазовый состав продуктов термоактивации гиббсита с учетом их химической активности (А)

Образец ¹	Технология получения гиббсита	A _{NaOH} (%)	Фазовый состав сухой навески (мас. %)			
			согласно ДТА и ТГА		согласно химической активности	
			Гиббсит	Бемит	Ам ²	ОФ ³ (χ- + γ-Al ₂ O ₃)
А-ЦТА	Спекания	54,1	7,9	16,3	50,1	25,7
П-ЦТА	Спекания	57,3	1,3	6,4	49,4	42,9
Б-ЦТА-62/2	Байера	31,1	0	0	6,3	93,7
ЦТА п. 48	Спекания	44,0	5,9	20,0	35,4	38,7
ЦТА п. 88	Байера	35,8	27,9	20,0	29,2	22,9
ЦТА-2014	Байера + спекания	39,4	н/о	17,2	25,6	57,2
ТХА	Спекания	51,9	7,1	9,6	44,0	39,3
Примечания 1 Размер частиц 40–90 мкм 2 Гидроксид алюминия (аморфная фаза) 3 Оксидная фаза						

Объединение результатов по химической активности и термическому анализу позволяет количественно оценить содержание аморфной и оксидной составляющих в продуктах ТА гиббсита путем решения системы двух уравнений [226]:

$$A = \sum \alpha_i \cdot c_i, \quad (28)$$

$$\sum c_i = 100, \quad (29)$$

где А – показатель относительной химической активности (Таблица 11), %; α_i – численный коэффициент, соответствующий доле растворимости «чистой» фазы (Таблица 8); c_i – содержание фазы в продукте ТА гиббсита, мас. %.

Поскольку, как обсуждено в предыдущем разделе, продукты ТА гиббсита состоят преимущественно из аморфного гидроксид алюминия (Ам), гиббсита (Гб), бемита (Бе) и оксидов алюминия – χ- и γ-модификаций, то показатель химической активности равен сумме активностей данных фаз:

$$A = 0,92Ам + 0,27χ + 0,08Гб + 0,025Бе + 0,028γ, \quad (30)$$

$$Ам = 100 - χ - Гб - Бе - γ. \quad (31)$$

Однако в таком случае остается три неизвестных – Ам, χ и γ (содержание гиббсита и бемита определяется термическим анализом). γ-Al₂O₃ по сравнению с Ам и χ вносит наименьший вклад в химическую активность, поэтому уравнения можно записать следующим образом:

$$A = 0,92A_m + 0,27OФ + 0,08Гб + 0,025Be, \quad (32)$$

$$A_m = 100 - Гб - Be - OФ, \quad (33)$$

где OФ – оксидная фаза, т.е. суммарное содержание χ - и γ -Al₂O₃.

Результаты расчета для каждого продукта ТА гиббсита приведены в Таблице 11, из которых следует, что содержание аморфной фазы зависит не только от полноты разложения гиббсита и доли оксидной составляющей в составе, но и от природы реагирующих частиц (нефелиновая или бокситовая). Химическая активность значительно снижается как в случае избытка гиббсита (ЦТА п. 88), так и в случае высокой степени дегидратации гиббсита (Б-ЦТА-62/2 и ЦТА-2014).

Данные о содержании аморфной фазы, полученные методом оценки химической активности, в целом согласуются с результатами термического анализа, а именно, наличие выраженного экзо-эффекта кристаллизации аморфной фазы позволяет судить о существенном ее содержании в образце.

3.1.4 Регидратация продуктов термоактивации

Продукты термоактивации, подобно гиббситу, содержат примеси натрия и, следовательно, имеют щелочную природу. Начальные значения pH суспензий трех эталонных продуктов ТА гиббсита составляли: 10,1 (А-ЦТА), 8,9 (Б-ЦТА-62/2) и 9,6 (ЦТА-2014), что связано с различной скоростью и степенью вымывания оксида натрия из структуры нефелиновой и бокситовой природы. Более плотная морфология частиц продуктов на основе гиббсита, полученного по технологии Байера (Б-ЦТА-62/2), может быть причиной более высокого значения кислотности.

В щелочном растворе продукты ТА гиббсита в большей или меньшей степени, в зависимости от состава, реагируют с водой, образуя байерит (pH = 10–11). Из-за присутствия примесного натрия в образцах щелочная регидратация также происходит в водной среде.

В Таблице 12 представлен состав продуктов ТА гиббсита после щелочной регидратации на примере трех эталонных образцов, приготовленных на опытной установке ЦЕФЛАР из гиббсита нефелиновой и бокситовой природы (А-ЦТА и Б-ЦТА-62/2 (далее обозначается как «Б-ЦТА»), соответственно), и в промышленной вращающейся печи (ЦТА-2014, далее – Пр-ЦТА).

После регидратации разложение продуктов ТА гиббсита сопровождается увеличением теплового эффекта дегидратации Al(OH)₃ (за счет образовавшейся фазы байерита) и ростом потерь массы (Рисунок 21). Наличие байерита подтверждается также РФА (Рисунок 22).

Повышение температуры регидратации эффективно для ускорения процесса кристаллизации аморфной и перекристаллизации других фаз в байерит, хотя и при комнатной температуре продукты ТА гиббсита реагируют с водой (Таблица 12, образцы №4 и №7).

Таблица 12 – Характеристики продуктов термоактивации гиббсита после щелочной регидратации (рН = 10–11)

№	Образец	Размер частиц (мкм)	Условия регидратации			Фазовый состав по ДТА/ТГА (мас. %)					Δm (мас. %)⁵
			Электролит	T_p (°C)	τ_p (ч)	Al(OH)₃		Бе	Пб³	Al₂O₃·xH₂O⁴	
						Гб¹	Ба²				
1	А-ЦТА-1а	< 200	NH₃·H₂O	30–35	24	11,4	32,4	17,1	0	39,1	24,9
2	А-ЦТА-1б	≤ 40	NaOH	90	6	10,1	49,6	15,4	18,8	6,1	28,9
3	А-ЦТА-1в	≤ 40	NaOH	90	12	10,1	50,4	14,9	19,4	5,2	28,7
4	А-ЦТА-1л	< 200	NaOH	~ 25	1656⁷	11,4	56,1	15,5	0	17,0	30,6
5	Б-ЦТА-1а	≤ 40	NH₃·H₂O	30–35	24	0	16,8	0	0	83,2	14,1
6	Б-ЦТА-1б	≤ 40	NaOH	90	6	0	16,9	0	26,0	57,1	14,8
7	Б-ЦТА-1л	≤ 40	NaOH	~ 25	1656⁶	0	45,9	6,9	0	47,2	21,3
8	Пр-ЦТА-1а	≤ 40	NaOH	90	3	0	8,6	16,7	28,8	45,9	15,9
9	Пр-ЦТА-1б	≤ 40	NaOH	90	6	0	34,1	16,7	30,3	18,9	17,2

Примечания

1 Растворением гиббсита пренебрегли

2 Байерит

3 Псевдобемит (Al₂O₃·xH₂O)

4 Суммарное содержание аморфной и кристаллических фаз Al₂O₃

5 Без учета физсорбированной воды

6 Без перемешивания

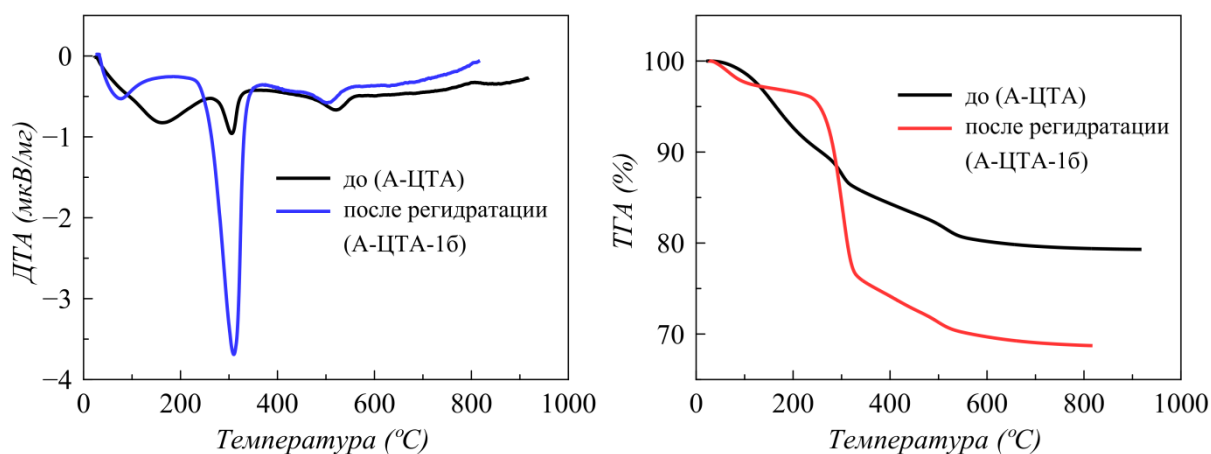


Рисунок 21 – Изменение кривых ДТА и ТГА для А-ЦТА до и после регидратации

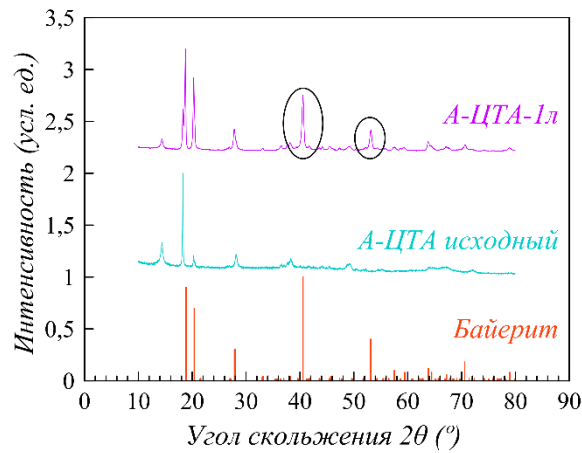


Рисунок 22 – Рентгенограммы исходного А-ЦТА-продукта и после его регидратации (А-ЦТА-1л). Штрих-рентгенограмма байерита PDF-2 №00-020-0011

Увеличение времени регидратации (τ_p) и pH среды интенсифицируют процесс меньше, чем увеличение температуры. Наиболее эффективны первые несколько часов, как, например, показано для Пр-ЦТА (Таблица 12): выход байерита при одной и той же температуре увеличился почти в 4 раза за 6 ч регидратации (образец №9) по сравнению с 3 ч (образец №8), а для А-ЦТА разница в выходе байерита между 6 и 12 часами регидратации уже не так существенна (образцы №2 и №3).

В результате щелочной регидратации в сопоставимых условиях (90 °С, 6 ч) из продукта ТА гиббсита нефелиновой природы (А-ЦТА) образовалось ~ 50% байерита (образец №2), тогда как из продукта ТА гиббсита, полученного по методу Байера (Б-ЦТА), только ~ 17% (образец №6). В некоторых случаях наряду с байеритом образовалось до 30% псевдобемита. Следовательно, разница в выходах продуктов регидратации (байерит и псевдобемит) между А- и Б-ЦТА становится менее существенна – 68% против 43%, соответственно. Выход продуктов регидратации из Пр-ЦТА, который имеет смешанную морфологию, получился ~ 65%, между тем содержание байерита получилось средним между результатами, полученными для А- и Б-ЦТА-продуктов (~ 34%, образец №9).

Максимальный выход байерита, которого удалось достичь при регидратации А-ЦТА-продукта составляет ~ 56% (образец №4), в этих же условиях из Б-ЦТА-продукта получается только ~ 46% (образец №7). Принимая эти значения за равновесные, можно отметить, что регидратация продукта ТА гиббсита бокситовой природы протекает в 3 раза медленней, чем продукта ТА на основе гиббсита, полученного методом спекания.

Однако не трудно заметить, что данные, полученные методом регидратации продуктов ТА гиббсита, не полностью согласуются с результатами оценки их химической активности. Даже основываясь на том, что в А-ЦТА-продукте кристаллическая оксидная фаза состоит только из

χ -Al₂O₃, то содержание байерита и псевдобемита в сумме не должно превышать 58% (Таблица 11). Отсюда следует, что растворимость оксидных и гидроксидных фаз в продуктах ТА гиббсита увеличивается при регидратации за счет большего времени пребывания и температуры, чем при оценке химической активности.

3.1.5 Исследование пористой структуры

При термоактивации удельная площадь поверхности гиббсита увеличивается в несколько раз. В Таблице 13 приведены значения основных текстурных характеристик до и после термоактивации гиббсита.

Таблица 13 – Текстурные характеристики гиббсита, бемита, оксидов алюминия и продуктов ТА гиббсита

Продукт	Технология получения гиббсита	S _{уд.} (м ² /г)	∑V _{пор} ¹ (см ³ /г)	d _{пор} ² (нм)
А-ЦТА	Спекания	71	0,11	1,3
П-ЦТА	Спекания	90	0,12	2,9
Б-ЦТА-62/2 (Б-ЦТА)	Байера	142	0,20	3,1
ЦТА п. 40	Байера	127	0,14	2,4
ЦТА п. 48	Спекания	181	0,17	2,5
ЦТА п. 88	Байера	99	0,13	2,4
ЦТА-2014 (Пр-ЦТА) -650 °С -750 °С -850 °С	Байера + спекания	295	0,21	2,4
		191	0,24	4,6
		143	0,26	5,7
		109	0,26	6,3
ТХА	Спекания	121	0,11	2,8
Гиббсит	Байера	< 1	< 0,01	25,5
Бемит [232]	–	2	н/д	н/д
χ -Al ₂ O ₃ [233]	Спекания	146	0,29	н/д
γ -Al ₂ O ₃ (Бе) [232]	–	90	0,40	н/д
Примечания 1 Суммарный объем пор 2 Средний диаметр пор				

Самая развитая удельная площадь поверхности, среди представленных в Таблице 13 образцов – у Пр-ЦТА-продукта (295 м²/г), который имеет смешанную морфологию частиц. Выявлена следующая закономерность: чем более аморфным является продукт ТА, тем меньше его удельная площадь поверхности. Все исследуемые образцы, за исключением Б-ЦТА-62/2 и

ЦТА п. 88, подчиняются этой закономерности. В первом случае площадь поверхности определяется главным образом вкладом $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, а во втором – гиббсита и бемита.

На Рисунке 23 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для гиббсита и продуктов ТА на его основе, включая термообработанные.

Гиббсит имеет обратимую изотерму. Плавный подъем до $p/p_0 = 0,85$ бар и быстрое поглощение при более высоком относительном давлении указывает на III тип изотермы [212], подразумевающий отсутствие мезопор и слабое Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие адсорбента с адсорбатом. Крутой подъем в области высоких давлений характерен для заполнения макропор.

После термоактивации гиббсита проявляется более сложная пористая структура. Выраженное поглощение на начальном и конечном участках, а также наличие гистерезиса свидетельствуют о присутствии всех типов пор. Суммарная изотерма относится к IV(a) типу [212; 234, с. 223]. Петля гистерезиса (Н4) в некоторой степени похожа на комбинацию Н1 и Н2 типов [212], что характерно для однородного распределения по размеру и форме мезопор (скорее щелевидных [235, с. 48]), а также в случае выраженного сетевого эффекта.

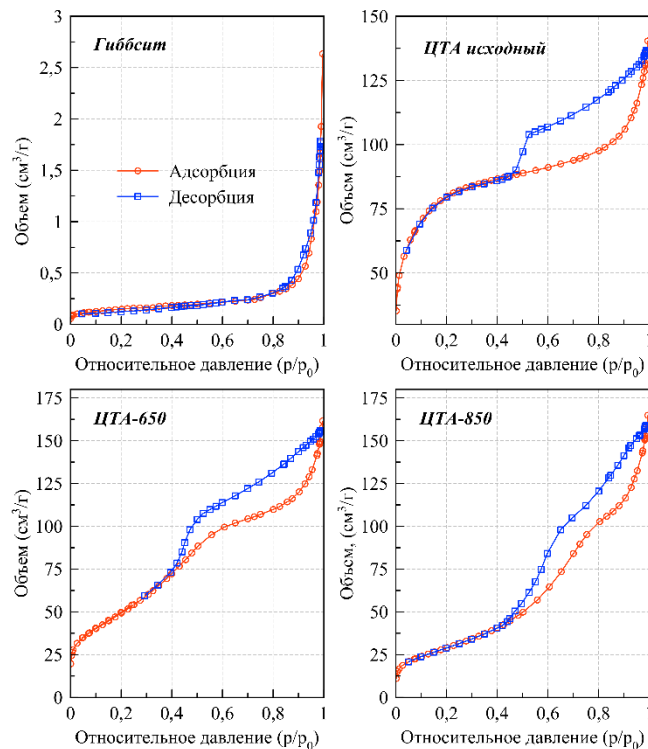


Рисунок 23 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для гиббсита и Пр-ЦТА-продукта, исходного и прокаленного при 650 и 850 °С

Термообработка продукта ТА гиббсита при 650 °С и более способствует искажению формы изотермы адсорбции и петли гистерезиса. Петля гистерезиса относится к Н3 типу,

который соответствует щелевидной форме пор. С увеличением температуры становится все менее выраженным поглощение на начальном участке, а выпуклость ветви адсорбции смещается от $p/p_0 \approx 0,6$ к $0,8$.

Судя по уменьшению площади поверхности и увеличению среднего диаметра пор (Рисунок 24) при повышении температуры обработки, данное явление можно объяснить спеканием образца по механизму поверхностной диффузии, поскольку суммарный объем пор меняется не значительно.

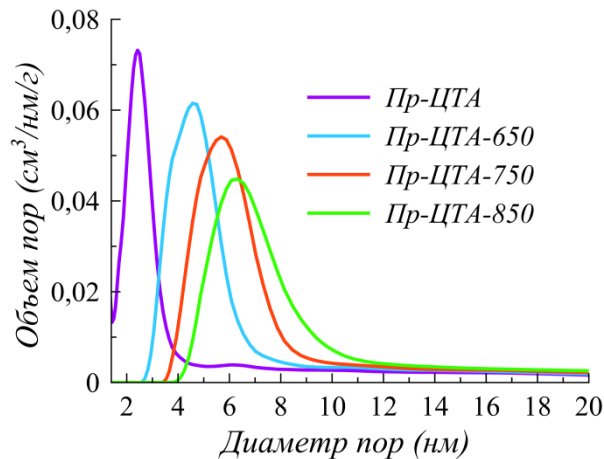


Рисунок 24 – Распределение пор по размерам Пр-ЦТА-продукта, исходного и прокаленного при 650, 750 и 850 °C

3.1.6 Кислотность поверхности

3.1.6.1 ТПД аммиака

Среди поверхностных свойств гетерогенных катализаторов, существенно влияющих на каталитические свойства, кислотность играет ключевую роль. Наиболее часто для определения кислотно-основных свойств применяют методы температурно-программируемой десорбции (ТПД), для которых предварительная термообработка образца перед анализом является чрезвычайно важной стадией. Однако во многих научных публикациях обоснование выбора температуры тренировки остается неясным. Для выявления закономерностей удаления гидроксильных групп с поверхности образца была проведена серия экспериментов, результаты которой представлены на Рисунке 25 (где ТКД – термокондуктометрический детектор).

Поверхность Пр-ЦТА-продукта, прокаленного при 850 °C, сильно гидратирована, поэтому при температурах тренировки до 650 °C сигнал десорбции воды значительно перекрывает сигнал десорбции аммиака. Следовательно, полное дегидроксилирование возможно только при максимально допустимой температуре, которая не изменяет структуру образца и может быть определена, например, с учетом температуры его прокаливания. Конечная температура при

анализе ТПД также не должна превышать температуру, используемую при тренировке образца. Несоблюдение вышеперечисленных нюансов может привести к недостоверным результатам, особенно в случае слабой кислотности поверхности.

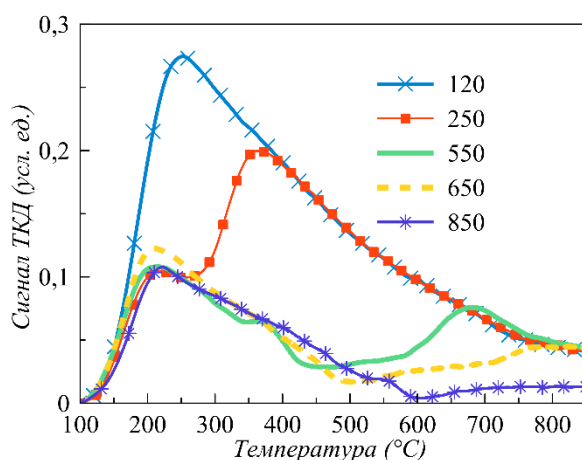


Рисунок 25 – Спектры ТПД NH_3 для Пр-ЦГА-850 в зависимости от выбранной температуры тренировки

Другие детекторы, такие как масс-спектрометр (МС), в дополнение к наиболее часто применяемому ТКД, тоже используются при анализе десорбируемых газов. Преобладание сигнала десорбции воды ($m/z = 18$) над десорбцией аммиака ($m/z = 17$) после тренировки при 120°C отражено на Рисунке 26а.

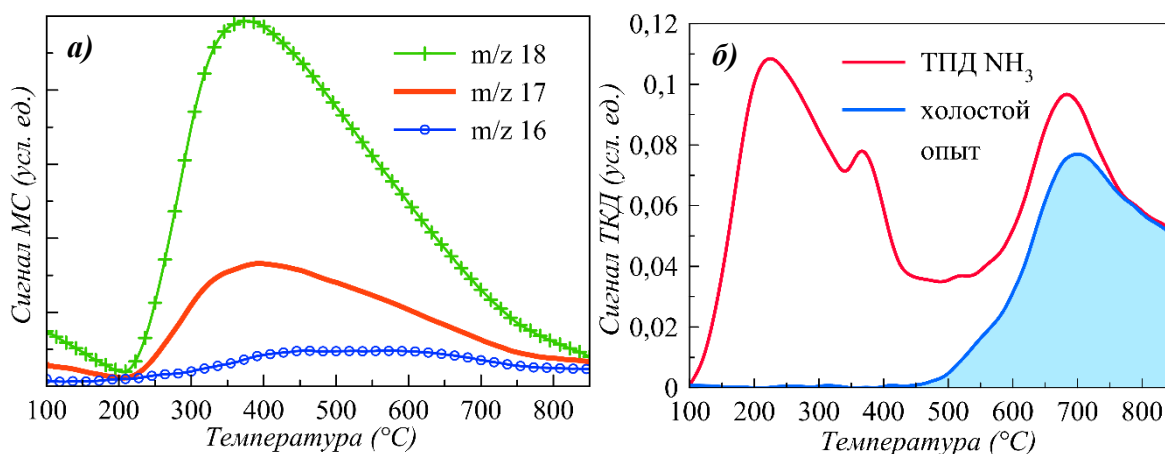


Рисунок 26 – Масс-спектры ТПД NH_3 для Пр-ЦГА-650 после тренировки при 120°C в течение 1 ч (а) и ТПД с $m/z = 18$ и 17 для Пр-ЦГА-850 при температуре тренировки 550°C (б)

Однако при таком измерении следует учитывать долю вклада каждого из десорбируемых веществ в сигнал отношения массы к заряду (Таблица 14).

Таблица 14 – Интенсивность нормированных сигналов массы к заряду (m/z) для аммиака и воды

m/z	NH_3 (%)	H_2O (%)
15	8	0
16	80	1
17	100	23
18	0,4	100

Перед анализом ТПД целесообразно проводить холостой (контрольный) опыт, который состоит из нагревания образца без адсорбированного на нем газа-зонда. Отсутствие пиков в холостом эксперименте позволяет сделать вывод, что аналитическая система готова к эксперименту. Кривые ТПД со стадией адсорбции аммиака и без нее представлены на Рисунке 26б для случаев, когда температура тренировки составляла 550 °С. В случае холостого эксперимента вода начинает интенсивно десорбироваться выше 450 °С, искажая информацию о содержании сильных кислотных центров. В связи с этим, расчет суммарного содержания кислотных центров проводился на основании площади сигнала до 500 °С.

Почти для всех образцов Пр-ЦТА, прокаленных при различных температурах, обнаружен один широкий асимметричный пик десорбции NH_3 с максимумом в области 200 °С, что указывает на преобладание слабых кислотных центров. Только после термообработки при 850 °С наблюдается еще один пик при $T \approx 365$ °С (спектры ТПД представлены в разделе 3.2.3). Удельная кислотность, полученная методами ТПД NH_3 и ИКС адсорбированного пиридина (Таблица 15), снижается с повышением температуры прокаливания.

Таблица 15 – Результаты измерений ТПД NH_3 в области 100–500 °С (после предварительной обработки при 550 °С) и ИКС адсорбированного пиридина

Образец	$n(\text{NH}_3)^1$ (ммоль/г)	$n(\text{NH}_3)$ (ммоль/м ²)	ЛКЦ (мкмоль/г) ²			
			Слабые	Средние	Сильные	Сумма
Пр-ЦТА-650	10,1	0,053	37	8	4	49
Пр-ЦТА-750	8,5	0,060	27	7	6	40
Пр-ЦТА-850	6,8	0,062	24	5	3	32

3.1.6.2 ИКС адсорбированного пиридина

Для определения типа кислотных центров была проведена ИК-спектроскопия адсорбционного пиридина.

После десорбции пиридина обнаружена ИК-полоса ($\sim 1450 \text{ см}^{-1}$), характерная для взаимодействия пиридина с Льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ). Согласно литературным данным [156], указанные ЛКЦ могут быть связаны с тетракоординированными катионами алюминия (III). С повышением температуры десорбции от 250 до 450 °С концентрация адсорбированного пиридина на поверхности образцов становилась существенно ниже, откуда следует, что содержание слабых ЛКЦ преобладает над средними и сильными.

В ИК-спектрах также наблюдаются полосы поглощения при 1545 см^{-1} , соответствующие ионам пиридиния, что свидетельствует о наличии в исследуемых материалах кислотных центров Бренстеда (БКЦ) [236]. Однако их низкая интенсивность и перекрытие с шумами атмосферной влаги не позволяют рассчитать концентрацию БКЦ с достаточной точностью.

Как и в случае десорбции аммиака, ИКС адсорбированного пиридина показывает снижение общей кислотности с увеличением температурной обработки носителя (Таблица 15).

3.1.7 Заключение по разделу

На основании результатов, представленных в разделе 3.1, можно сделать следующие основные выводы:

1 Свойства продуктов термоактивации гиббсита зависят от способа получения предшественника. Гиббсит, полученный по технологии спекания из нефелинового концентрата, лучше поддается термоактивации вследствие рыхлой структуры, в результате чего содержание аморфной составляющей в продукте будет выше, чем в продукте на основе гиббсита, получаемого из бокситов по методу Байера.

2 Только совокупность различных подходов и методов исследования позволит наиболее точно установить фазовый состав продуктов ТА гиббсита. Важную роль в исследовании играют методы растворения, которые можно рассматривать как способ выделения «более активной» и «менее активной» составляющих в продукте.

3 Данные о содержании аморфной фазы, полученные методом оценки химической активности, согласуются с результатами термического анализа; наличие выраженного экзо-эффекта кристаллизации аморфной фазы позволяет судить о существенном содержании этой фазы в образце.

4 Образование бемита при термоактивации гиббсита практически неизбежно; его содержание в продуктах варьируется от 5 до 21 мас. %. Отсутствие в составе бемита свидетельствует о превышении температуры и времени пребывания порошка в горячей зоне реактора.

5 Удельная площадь поверхности продуктов ТА гиббсита уменьшается с увеличением содержания аморфной фазы, а повышение температуры обработки способствует спеканию образцов по механизму поверхностной диффузии.

6 Поверхность прокаленных продуктов ТА гиббсита сильно гидратирована, поэтому требуется определенная предварительная температурная обработка перед определением кислотно-основных свойств. При неправильно выбранной температуре тренировки остатки воды будут искажать информацию о содержании сильных кислотных (или основных) центров.

7 Прокаленные продукты ТА гиббсита по существу представляют собой оксид алюминия со слабыми Льюисовскими кислотными центрами. Удельная кислотность, измеренная с помощью методов ТПД NH_3 и ИКС адсорбированного пиридина, уменьшается с повышением температуры прокаливания.

3.2 Физико-химические свойства алюмогаллиевых катализаторов

Для изучения влияния оксида галлия и других добавок на каталитические свойства полученных систем в дегидрировании были использованы промышленные партии продуктов ТА гиббсита (ЦТА-2014 и ЦТА п. 40).

Содержание галлия не превышало 9 мас. %, поскольку внесение большего количества усложнило бы технологию приготовления по сравнению с технологией получения алюмохромового катализатора марки КДМ. Как оказалось, используемые содержания галлия благоприятны с точки зрения каталитических свойств, что будет рассмотрено далее.

3.2.1 Состояние активного компонента и локализация на поверхности

Согласно результатам СЭМ, на поверхности алюмогаллиевого катализатора, приготовленного пропиткой, отчетливо видны светлые участки (Рисунок 27). Согласно элементному анализу, эти светлые участки соответствуют частицам Ga_2O_3 (Таблица 16). Часть галлия также присутствует в объеме частиц носителя.

Известно, что доля грубодисперсного осадка, вынесенного на внешнюю поверхность носителя при сушке, в основном определяется количеством введенной соли, ее растворимостью в условиях сушки и текстурными характеристиками носителя [237, с. 227]. Поскольку суммарный объем пор у носителя небольшой ($\sim 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$), трудно равномерно распределить оксид галлия, даже принимая во внимание 30%-ный избыток воды, который взаимодействует с продуктом ТА гиббсита.

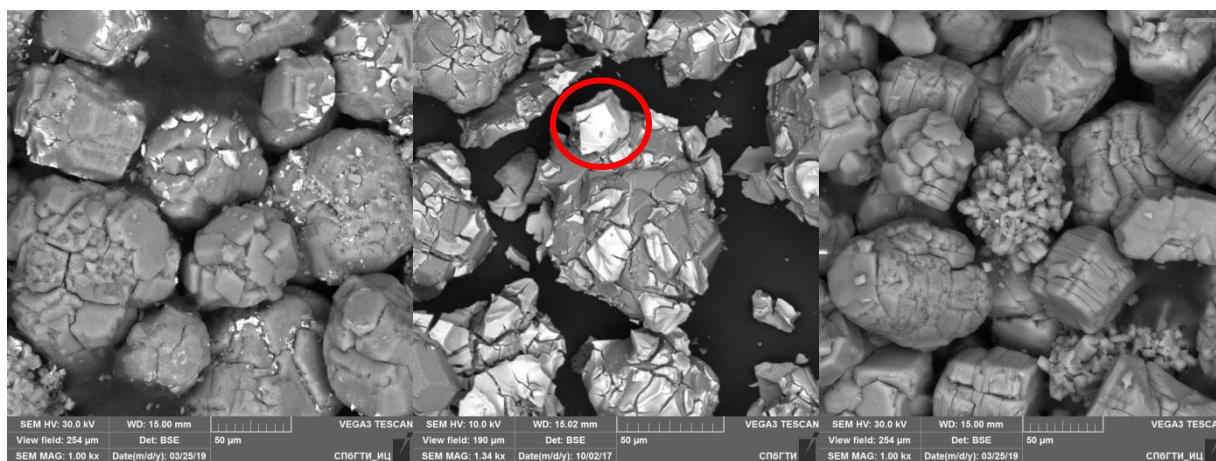


Рисунок 27 – Электронно-микроскопические снимки слева направо: $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-700}$ и $9\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-650}$ и $6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-700}$

Таблица 16 – Результаты элементного анализа (мас. %) для разных участков поверхности частиц $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-700}$

Область частицы	O	Al	Ga
темная	47,6	46,1	6,3
светлая	37,9	25,5	36,6

С другой стороны, при нанесении оксида хрома такого распределения компонента не наблюдается (Рисунок 27). Предположительно, в случае пропитки нитратом галлия, энергия адгезии между солью и поверхностью носителя меньше по сравнению с поверхностной энергией соли, вследствие чего термообработка данной системы не сопровождалась твердофазным или жидкофазным растеканием предшественника [238]. Другими словами, нет химического родства между компонентами. Поскольку реакции дегидрирования алканов не зависят от структуры поверхности (структурно-нечувствительные реакции), то данная особенность приготовления не является критичной в рамках данного исследования.

Доля грубодисперсных частиц оксида галлия на поверхности носителя невелика, поэтому после внесения 9 мас. % Ga на рентгенограмме обнаружены только рефлексы, характерные для оксида алюминия (Рисунок 28, слева). При этом положение дифракционного пика (440) практически не меняется ($\Delta = 0,01^\circ$), что означает, что ионы галлия не внедряются в структуру носителя. Кроме того, обнаружено, что оксид галлия способствует тетрагональному искажению оксида алюминия, в результате чего происходит расщепление пиков.

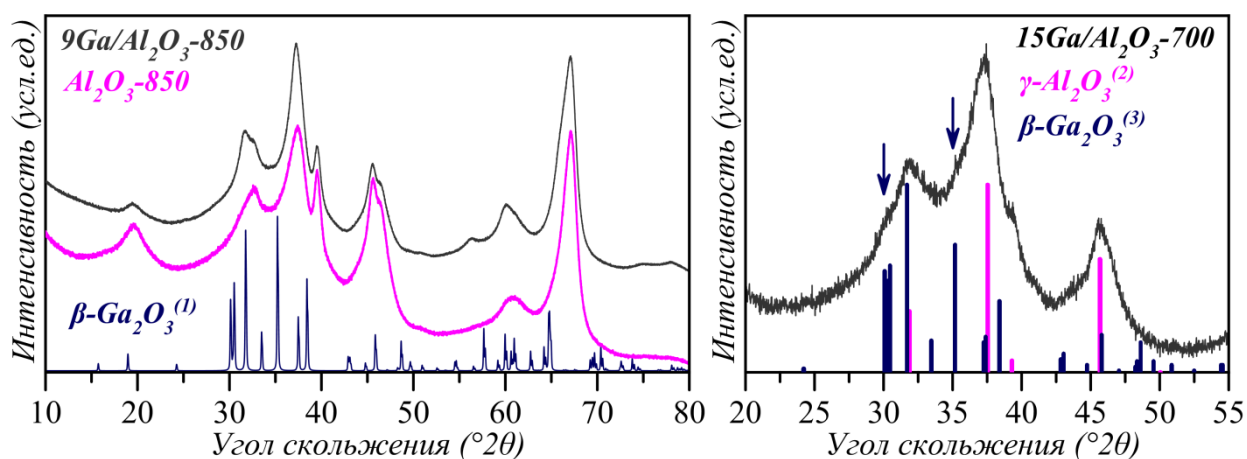


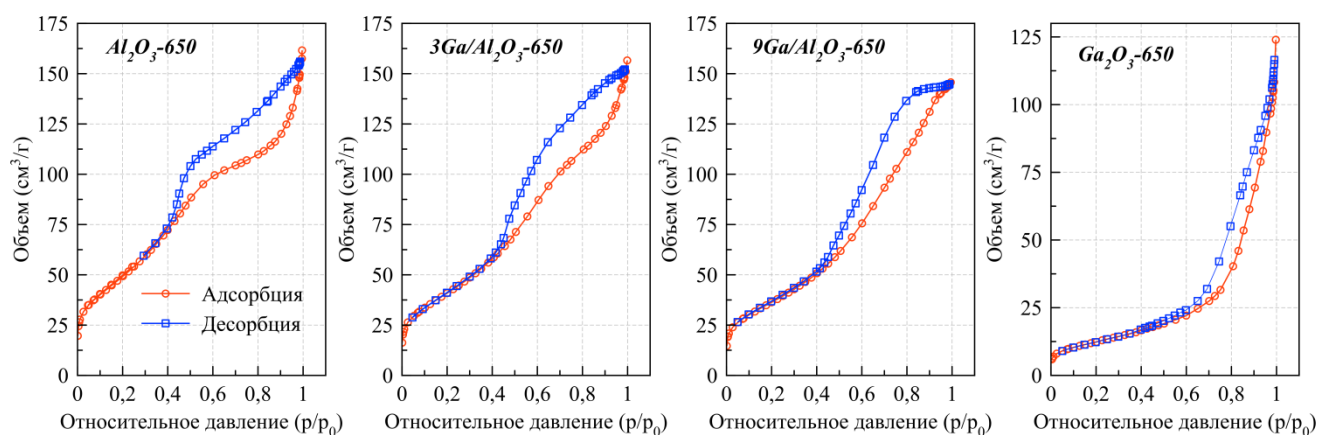
Рисунок 28 – Рентгенограммы алюмогаллиевых катализаторов и эталонов (1 – ICSD №83645, 2 – PDF-2 №01-076-4179, 3 – PDF-2 №00-041-1103)

Вывод о том, что нанесенный оксид галлия находится в β -модификации, сделан на основании полученной рентгенограммы образца, приготовленного с повышенным содержанием активного компонента (15 мас. % Ga), для которого обнаружены едва заметные рефлексы этой фазы из-за перекрытия с оксидом алюминия (Рисунок 28, справа).

3.2.2 Влияние оксида галлия на пористую структуру

Изотермы для образцов с нанесенным оксидом галлия, также как и для носителя, относятся к IV(a) типу (Рисунок 29). Судя по изменению формы петли гистерезиса от 4-го (присущий продуктам ТА гиббсита) ко 2-му типу (H2(b)) [212], добавка оксида галлия способствует трансформации щелевидных пор в цилиндрические или бутылкообразные.

Также можно заметить, что начальный участок на изотермах остается постоянным, а ветвь десорбции начинается с плато, которое становится более выраженным при большем содержании оксида галлия.



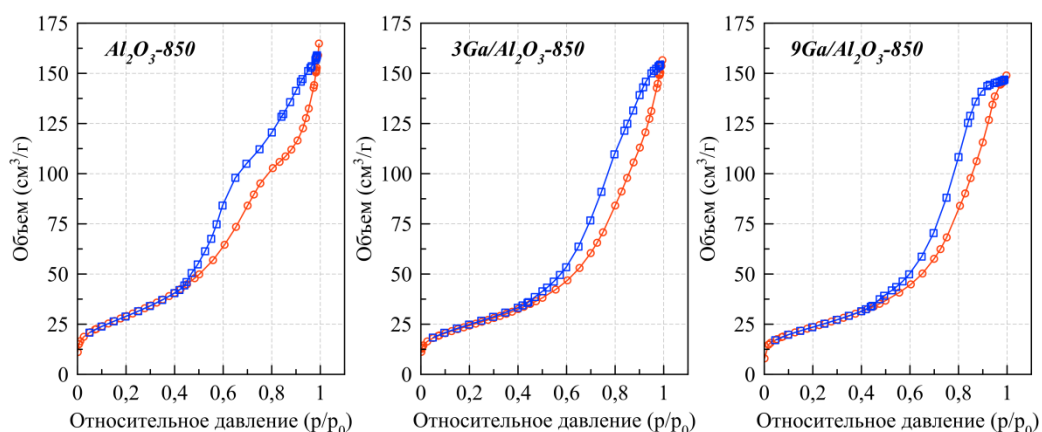


Рисунок 29 – Изотермы адсорбции-десорбции азота на носителе (Пр-ЦТА), Ga_2O_3 и алюмогаллиевых катализаторах, прокаленных при 650 и 850 °С

На Рисунке 30 представлено распределение пор по размерам, из которого следует, что оксид галлия заполняет поры носителя, поскольку меняется высота максимума при небольшом его смещении. Кроме того, происходит уширение распределения, поскольку оксид галлия имеет более широкие поры, чем оксид алюминия.

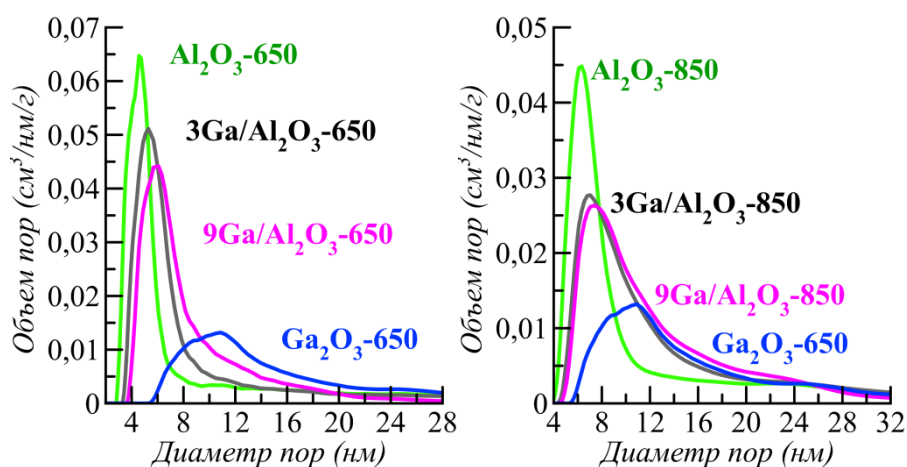


Рисунок 30 – Распределение пор по размерам носителя (Пр-ЦТА) и катализаторов, прокаленных при 650 и 850 °С

Однако, как можно видеть из Таблицы 17, с ростом содержания Ga_2O_3 удельная площадь поверхности носителя уменьшается, а значит, структура носителя претерпевает поверхностное спекание.

Таблица 17 – Текстульные характеристики образцов

Образец	$T_{\text{прок.}}^1$ (°C)	Ga (мас. %)²	$S_{\text{уд.}}^I$ ³ (м²/г)	$S_{\text{уд.}}^{II}$ ⁴ (м²/г)	$\sum V_{\text{пор}}$ (см³/г)	$d_{\text{пор}}$ (нм)
β -Ga ₂ O ₃	650	74,4	46	–	0,19	10,9
Al ₂ O ₃ (Пр-ЦТА)	–	0	–	295	0,21	0,2
	650			191	0,24	4,6
	750			143	0,26	5,7
3Ga/Al ₂ O ₃	850	3,29	155	109	0,26	6,3
	650			161	0,24	5,3
	750			128	0,24	6,0
6Ga/Al ₂ O ₃	850	н/д	154	92	0,24	7,0
	650			120	0,22	5,3
	750			86	0,22	6,3
9Ga/Al ₂ O ₃	850	9,65	136	155	0,23	6,1
	650			114	0,23	6,3
	750			85	0,23	7,6

Примечания

1 Температура прокаливания образца

2 Согласно данным микроанализа

3 Удельная поверхность катализатора

4 Удельная поверхность носителя: $S_{\text{уд.}}^{II} = S_{\text{уд.}}^I / \text{содержание (в мас. \%)} \text{ Al}_2\text{O}_3$

3.2.3 Кислотность поверхности

3.2.3.1 ТПД NH₃, CO₂ и ИКС адсорбированного пиридина

Спектры ТПД аммиака для образцов с нанесенным оксидом галлия, как и для носителя, имеют широкий асимметричный пик в области ~ 200 °C (Рисунок 31). Только для носителя, подвергнутого термообработке при 850 °C (Пр-ЦТА-850), и для 3% Ga, наблюдается второй пик при ~ 365 °C.

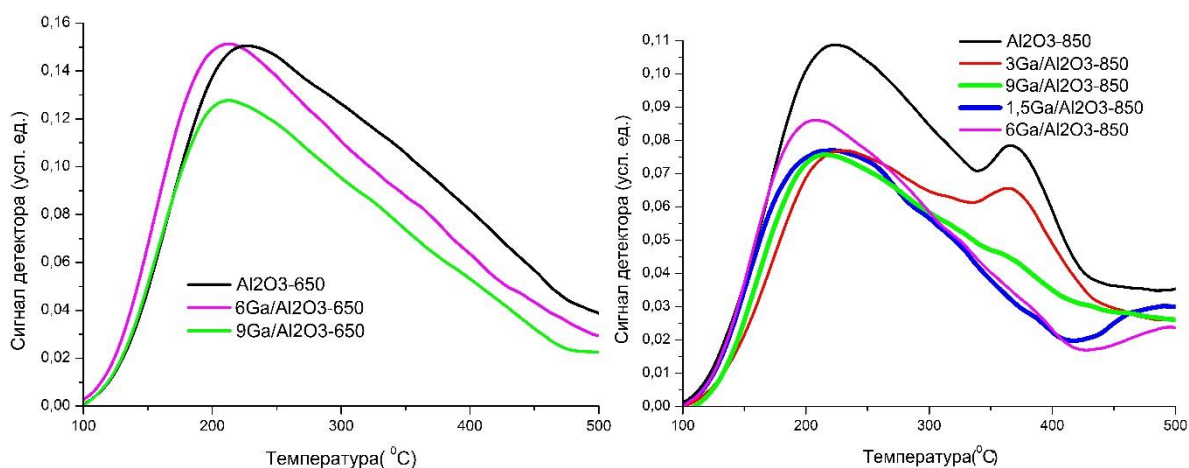


Рисунок 31 – ТПД NH₃ для носителя (Пр-ЦТА) и катализаторов в зависимости от температуры обработки и содержания активного компонента (температура предварительной термообработки перед анализом составляла 550 °C)

Поскольку массы образцов для измерения количества десорбируемого аммиака были примерно одинаковыми, можно судить о снижении количества кислотных центров при увеличении содержания галлия из-за падения интенсивностей пиков и их смещения в сторону меньших температур. Полученные результаты указывают на монотонное снижение общей кислотности поверхности образцов с ростом содержания оксида галлия (Таблица 18).

Снижение кислотности образцов с ростом содержания Ga также обнаружено методом ИКС адсорбированного пиридина. Однако, наряду со снижением количества сильных и слабых кислотных центров, увеличивается количество слабых центров на единицу площади, приближаясь к значению, характерному для массивного оксида галлия.

Поскольку зависимость общей кислотности от содержания оксида галлия носит линейный характер (Рисунок 32), то можно сделать предварительный вывод об отсутствии взаимодействия между активным компонентом и носителем. Для подтверждения этой закономерности, однако, необходимы дополнительные данные.

Таблица 18 – Результаты ТПД NH_3 в области 100–500 °С и ИКС адсорбированного пиридина

Образец	$T_{\text{прок.}}$ (°С)	$n(\text{NH}_3)$ ммоль/г	$n(\text{NH}_3)$ (ммоль/м ²)	ЛКЦ (мкмоль/г)/(мкмоль/м ²)			
				Слабые	Средние	Сильные	Сумма
Al_2O_3 (Пр-ЦТА)	650	10,1	0,053	37/0,194	8/0,042	4/0,021	49/0,257
6Ga/ Al_2O_3		9,5	0,062	–	–	–	–
9Ga/ Al_2O_3		7,8	0,057	36/0,265	0	0	36/0,265
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$		–	–	14/0,307	–	–	14/0,307
Al_2O_3	750	8,5	0,060	27/0,189	7/0,049	6/0,042	40/0,280
3Ga/ Al_2O_3		6,7	0,054	–	–	–	–
6Ga/ Al_2O_3		6,2	0,052	27/0,225	3/0,025	0	30/0,250
Al_2O_3	850	6,8	0,062	24/0,220	5/0,046	3/0,028	32/0,294
3Ga/ Al_2O_3		5,4	0,061	–	–	–	–
6Ga/ Al_2O_3		4,9	0,057	21/0,244	2/0,023	0	23/0,267
9Ga/ Al_2O_3		4,9	0,057	–	–	–	–

Примечание – Данные ТПД NH_3 получены после предварительной температурной обработки при 550 °С

Общее содержание основных центров, измеренное с помощью ТПД CO_2 (в диапазоне 100–500 °С), на образце с 6 мас. % Ga (850 °С) составляет 3,9 ммоль/г, что ниже концентрации

кислотных центров (4,9 ммоль/г). Таким образом, нанесенные галлийоксидные катализаторы обладают повышенной кислотной функцией поверхности.

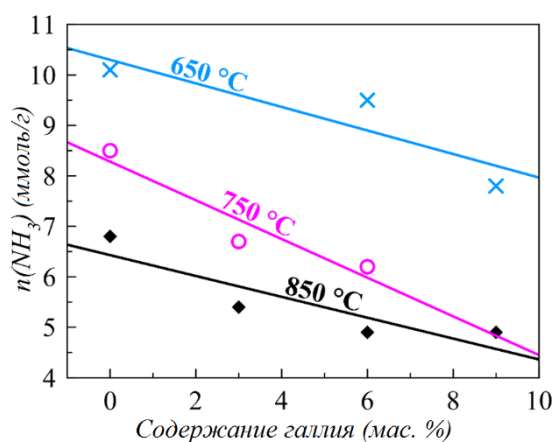


Рисунок 32 – Зависимость общей кислотности поверхности, измеренной ТПД NH₃, от содержания галлия при различных температурах прокаливания катализатора

3.2.3.2 Селективная адсорбция кислотно-основных индикаторов

Индикаторный метод, основанный на идеях Гаммета [239] и Танабе [240], впоследствии модифицированный в 1980-х г. Нечипоренко и др. [241], использован в данной работе для качественного и полуколичественного определения кислотно-основных центров поверхности образцов. На Рисунке 33 представлено распределение кислотно-основных адсорбционных центров на носителе (Пр-ЦТА) и нанесенном 6-ти % галлийсодержащем катализаторе, подвергнутых термообработке при 850 °С. Введение относительно небольшого количества Ga₂O₃ приводит к увеличению количества Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров, которые также характерны для носителя, и появлению основных центров обоих типов.

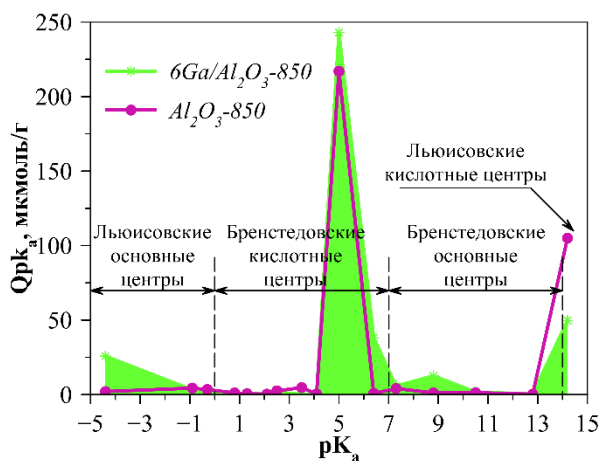


Рисунок 33 – Распределение кислотно-основных адсорбционных центров на поверхности Al₂O₃ (Пр-ЦТА) и 6Ga/Al₂O₃, прокаленных при 850 °С

3.2.4 Каталитические свойства алюмогаллиевых систем

3.2.4.1 Распределение продуктов дегидрирования и влияние параметров приготовления катализаторов на каталитические свойства

Распределение продуктов в процессе дегидрирования изобутана на алюмогаллиевых катализаторах свидетельствует о протекании, помимо дегидрирования изобутана, его первичного крекинга до метана и пропена. В составе продуктов реакции также присутствует большая доля изомеров изобутена, некоторое количество н-бутана, пропана, этана и этена. Типичное распределение продуктов дегидрирования на алюмогаллиевых катализаторах представлено на Рисунке 34. В целом, с учетом количества образовавшегося кокса сходимость массового баланса по углероду составляет 99–100%.

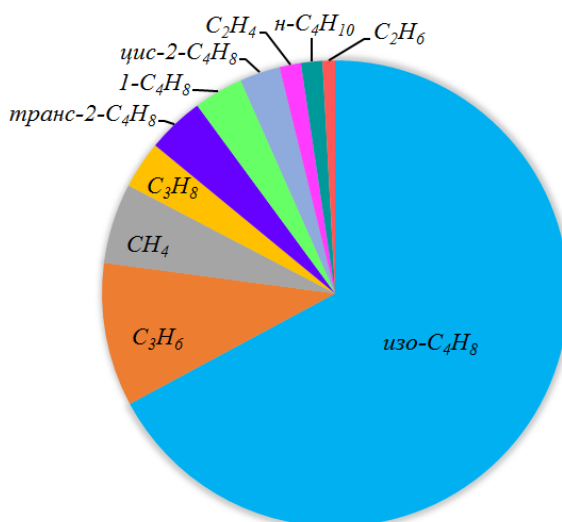


Рисунок 34 – Распределение продуктов для 3Ga/Al₂O₃(Pr-ЦТА)-650 после 10 мин дегидрирования при 580 °С

На Рисунке 35⁵ показано влияние содержания галлия на каталитические свойства алюмогаллиевой системы в процессе дегидрирования изобутана. При повышении концентрации галлия от 3 до 9 мас. % наблюдается увеличение степени превращения изобутана при менее заметном изменении выхода изобутена. Селективность по изобутену с ростом содержания галлия снижается. Поэтому увеличение концентрации галлия выше 9 мас. % является нецелесообразным.

⁵На рисунке 35 и далее в этой главе значения каталитических показателей приведены не в мольных, а массовых %, что менее распространено в научной литературе, особенно когда требуется кинетический анализ. Это сделано с учетом промышленного интереса и для удобства сравнения различных катализаторов на основе массовых выходов. Выход изобутена в мол. % может быть легко получен путем деления значения в мас. % на 0,965.

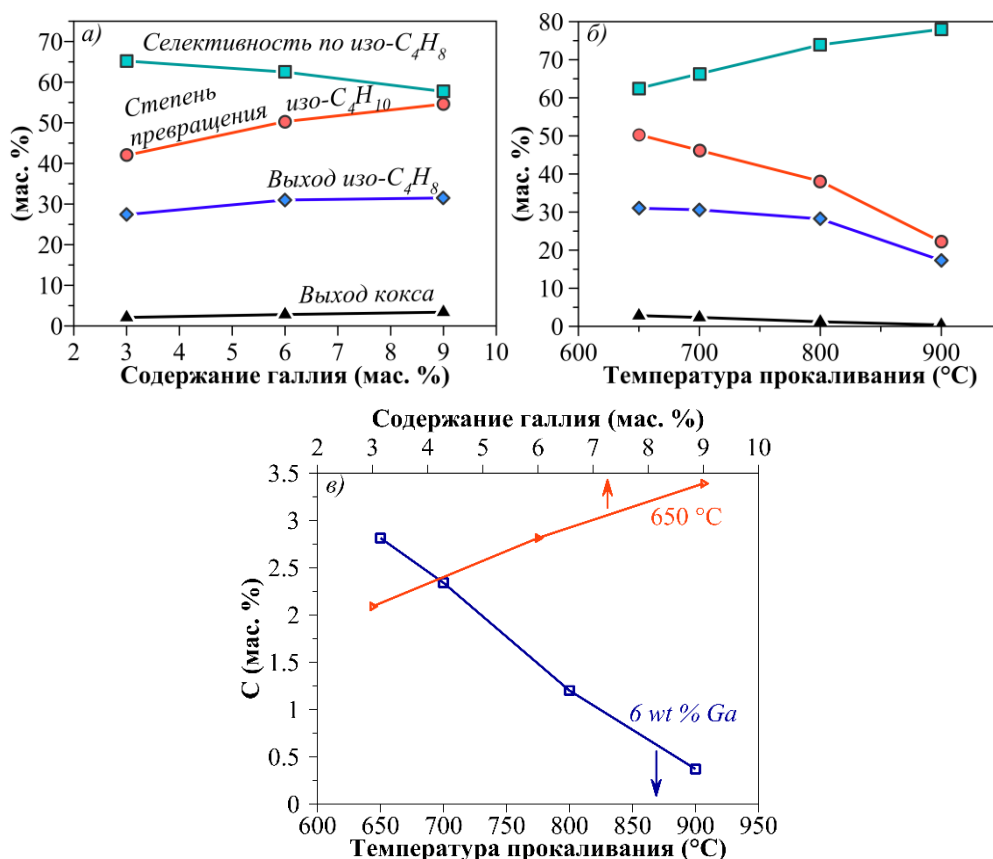


Рисунок 35 – Зависимость каталитических свойств образцов при дегидрировании изобутана в кипящем слое от содержания галлия (после термообработки при 650 °С) (а) и температуры прокаливания катализатора (для 6 мас. % Ga) (б). Также показана зависимость содержания углерода от содержания галлия и температуры прокалки катализатора (в). Условия эксперимента: 580 °С, 10 мин, 400 ч⁻¹

При изменении содержания галлия от 3 до 9 мас. % также наблюдается рост соотношения алкенов к алканам на выходе из реактора (Таблица 19), что свидетельствует об увеличении дегидрирующей способности катализатора. В результате выход кокса, образованию которого способствуют алкены, увеличивается (Рисунок 35в, $\Delta = 1,3\%$).

Рисунок 35б иллюстрирует зависимость каталитических свойств процесса дегидрирования изобутана от температуры прокаливания катализатора, содержащего 6 мас. % Ga. При увеличении температуры прокаливания от 650 до 800 °С наблюдается увеличение селективности по изобутену при практически неизменном его выходе. При температурах прокаливании выше 800 °С происходит резкое снижение выхода изобутена. Поэтому можно предположить, что наиболее благоприятная температура прокаливания не должна превышать 800 °С, тем более, что при данных температурах возможна надежная безаварийная эксплуатация существующих промышленных барабанных печей.

По сравнению с результатами, полученными при увеличении содержания галлия, влияние температуры прокаливания катализатора оказывает противоположный эффект на изменение соотношения алкенов к алканам (таблица 19) и выхода кокса, что указывает на рост крекирующей способности катализатора.

Таблица 19 – Результаты испытаний алюмогаллиевых катализаторов в процессе дегидрирования изобутана в кипящем слое: 1-й цикл, 580 °С, 400 ч⁻¹

Образец	Отношение алкены/алканы	Скорость превращения изо-С ₄ Н ₁₀ (ммоль/(г·ч))
3% Ga-650	0,57	7,1
6% Ga-650	0,67	7,1
6% Ga-800	0,53	5,8
6% Ga-900	0,26	3,3
9% Ga-650	0,80	9,5
3% Ga-6% Cr-700	0,95	9,2
6% Ga-3% Cr-700	0,93	10,2

В Таблице 19 также представлены данные об изменении скорости превращения изобутана, которая была рассчитана путем деления производительности изобутана в ммоль/ч на грамм катализатора. Скорость, как и степень превращения изобутана, растет с увеличением содержания галлия и уменьшением температуры прокаливания. Поэтому из всех изученных катализаторов образец 9Ga/Al₂O₃-650 имеет самую высокую скорость превращения изобутана.

Характер изменения степени превращения изобутана в зависимости от содержания галлия можно объяснить изменением поверхностной кислотности образцов. Согласно литературным данным [126], именно увеличение содержания слабых ЛКЦ на единицу площади усиливает каталитическую активность образцов в реакции дегидрирования (Таблица 18).

3.2.4.2 Исследования каталитической стабильности

Исследование стабильности алюмогаллиевых катализаторов показало, что, по крайней мере, в течение 60 циклов дегидрирования-регенерации значения каталитической активности и селективности остаются постоянными (Рисунок 36).

Также установлено, что каталитическая активность алюмогаллиевых катализаторов незначительно меняется в течение 5 часов подачи сырья, в отличие от промышленного алюмохромового катализатора марки КДМ-М, который, хоть и является более активным, чем алюмогаллиевый, имеет ту же степень превращения через 2,5 часа реакции.

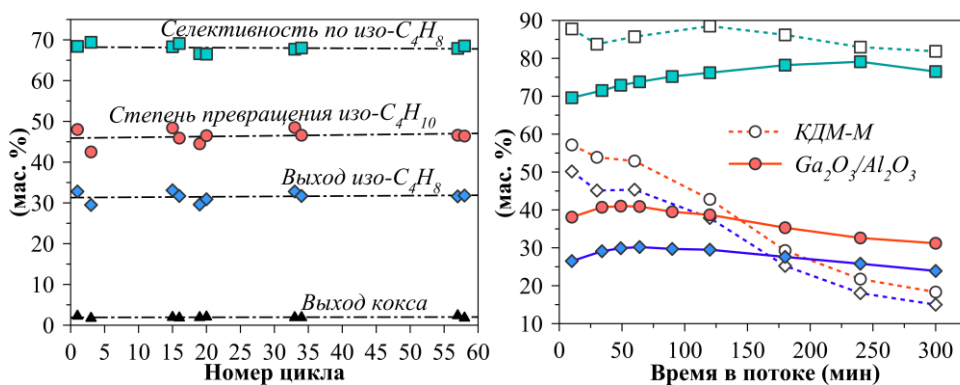


Рисунок 36 – Стабильность 6Ga/Al₂O₃-700 и КДМ-М. Условия эксперимента: 580 °С; 400 ч⁻¹

Содержание углерода на поверхности алюмогаллиевого катализатора линейно возрастает с увеличением времени реакции (Рисунок 37). При этом, как можно заметить на Рисунке 36, селективность по изобутену тоже возрастает. Это явление может быть связано с блокировкой центров крекинга.

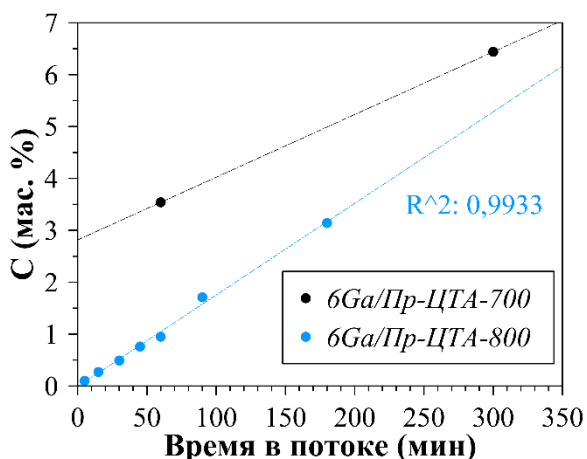


Рисунок 37 – Зависимость содержания углерода от времени дегидрирования

3.2.4.3 Сравнение каталитических свойств алюмогаллиевых и алюмохромовых катализаторов

Сравнение каталитических свойств алюмогаллиевых и алюмохромовых катализаторов показывает (Таблица 20), что они имеют близкие значения активности в случае отсутствия свободносвязанного (водорастворимого) шестивалентного хрома. Такие алюмохромовые катализаторы были приготовлены кипячением в воде и прокаливанием в инертной среде [242], в результате чего каталитическая активность становится ниже, чем в присутствии свободносвязанного шестивалентного хрома. Это подтверждает важную роль шестивалентного хрома в повышении активности алюмохромовых катализаторов и отражает трудности в разработке промышленных катализаторов без его присутствия. Следует отметить, что в

Таблице 20 температуры прокаливания катализаторов не совпадают. Однако, зная зависимость каталитических свойств от температуры прокаливания для алюмогаллиевых катализаторов, можно представить характер их изменения.

Таблица 20 – Сравнение каталитических свойств нанесенного Ga₂O₃ и отмытого алюмохромового катализатора от водорастворимого шестивалентного хрома

Образец	Выход изо-С ₄ H ₈ (мас. %)	Степень превращения (%)	Селективность по изо-С ₄ H ₈ (%)
12% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (предшественник Cr ₂ O ₃ – Cr(CH ₃ COO) ₃ ; термообработка в He при 750 °С)	39	49	81
12% Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (термообработка на воздухе при 650 °С)	32	55	58
6,2% Cr/Al ₂ O ₃ (предшественник Cr ₂ O ₃ – CrO ₃ , термообработка на воздухе при 750°С; кипячение в H ₂ O; термообработка в He при 600 °С)	37	61	60
6% Ga/Al ₂ O ₃ (термообработка на воздухе при 800 °С)	28	38	74

Примечание – Температура дегидрирования 580 °С; время дегидрирования 10 мин; объемная скорость 400 ч⁻¹

Также стоит обратить внимание на отсутствие продуктов окисления – CO и CO₂ в начале эксперимента по дегидрированию изобутана на алюмогаллиевых катализаторах в отличие от катализатора на основе оксида хрома, который восстанавливается изобутаном (Рисунок 38).

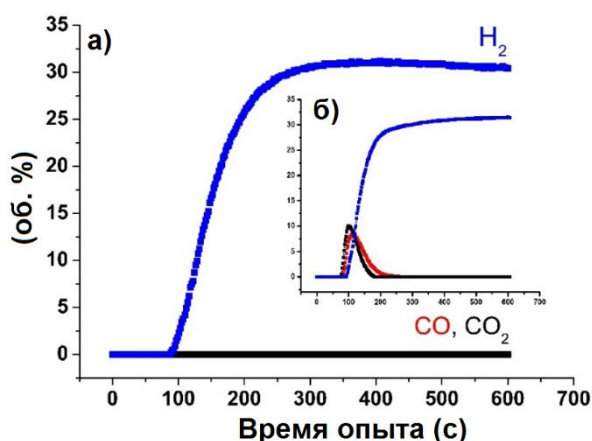


Рисунок 38 – Изменение концентраций H₂, CO и CO₂ в процессе дегидрирования изобутана на катализаторе с оксидом галлия (а) и оксидом хрома (б)

3.2.5 Модифицирование алюмогаллиевых катализаторов

Каталитические свойства образцов в реакции дегидрирования, которые отличаются содержанием галлия и хрома, представлены на Рисунке 39. Нанесенные галлийхромоксидные катализаторы являются менее стабильными, чем алюмогаллиевые системы. Для них с увеличением цикла наблюдается уменьшение степени превращения изобутана и увеличение селективности по изобутену. В целом, активность образцов с избытком и недостатком хрома примерно одинаковая. Соотношение алкенов к алканам для первого цикла в обоих случаях составляет $\sim 0,93$ (Таблица 19), которое постепенно повышается от цикла к циклу, что говорит о разработке катализатора. Добавление оксида хрома к алюмогаллиевому катализатору способствует образованию гораздо больших количеств метана и пропена, особенно после первого цикла дегидрирования.

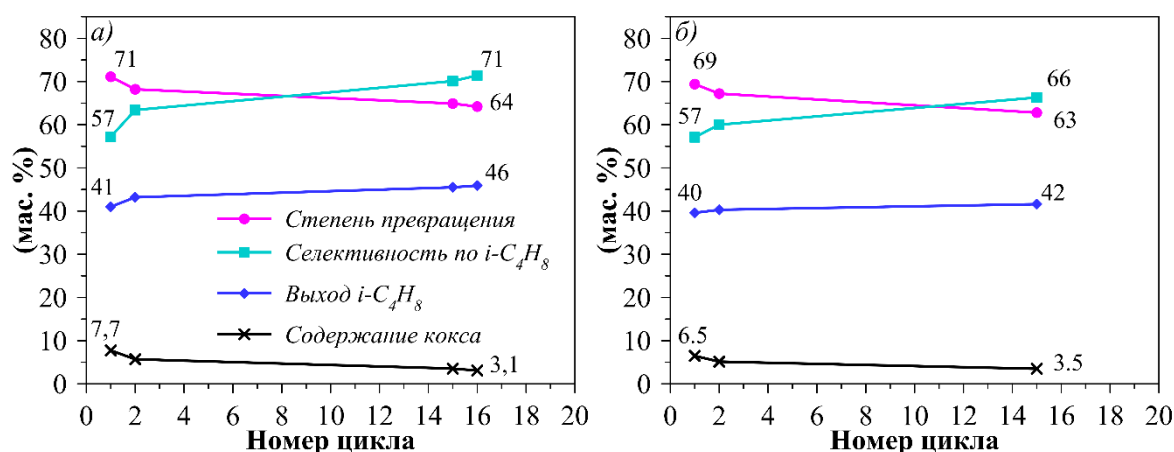


Рисунок 39 – Изменение каталитических свойств 3Ga-6Cr/Al₂O₃-700 (а) и 6Ga-3Cr/Al₂O₃-700 (б) от цикла к циклу для дегидрирования изобутана при 580 °С

При более тщательном рассмотрении свойств нанесенных Ga и Ga-Cr катализаторов оказалось, что выход изобутена для них получается меньше, чем для катализатора, содержащего только нанесенный оксид хрома (Рисунок 40). Кроме того, последовательное нанесение оксида галлия, а затем оксида хрома позволяет получить больше изобутена, чем приготовление совместной пропиткой предшественниками. Тем не менее, с точки зрения повышения активности алюмогаллиевого катализатора добавка оксида хрома является эффективной, тогда как для алюмохромового катализатора добавка оксида галлия не нужна.

Другие модифицирующие оксидные добавки Mn, Zn и Cu, о которых сообщалось в литературе по окислительному дегидрированию пропана, не позволили улучшить каталитических свойств алюмогаллиевой системы для дегидрирования изобутана, поэтому результаты для них представлены на Рисунке 41 без обсуждения.

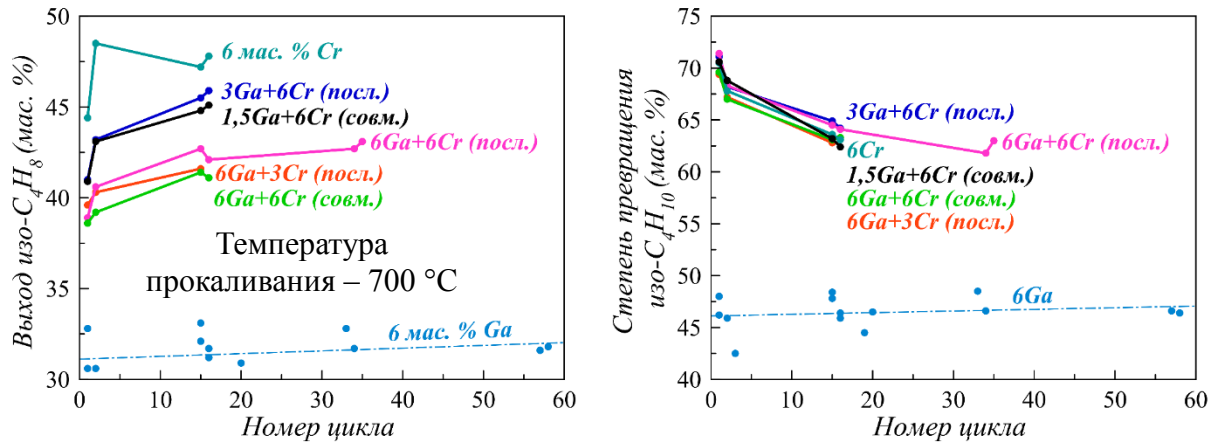


Рисунок 40 – Изменение выхода изобутена и степени превращения изобутана по циклам для нанесенных оксидных Ga и Cr катализаторов (в скобках указан способ нанесения – последовательный или совместный)

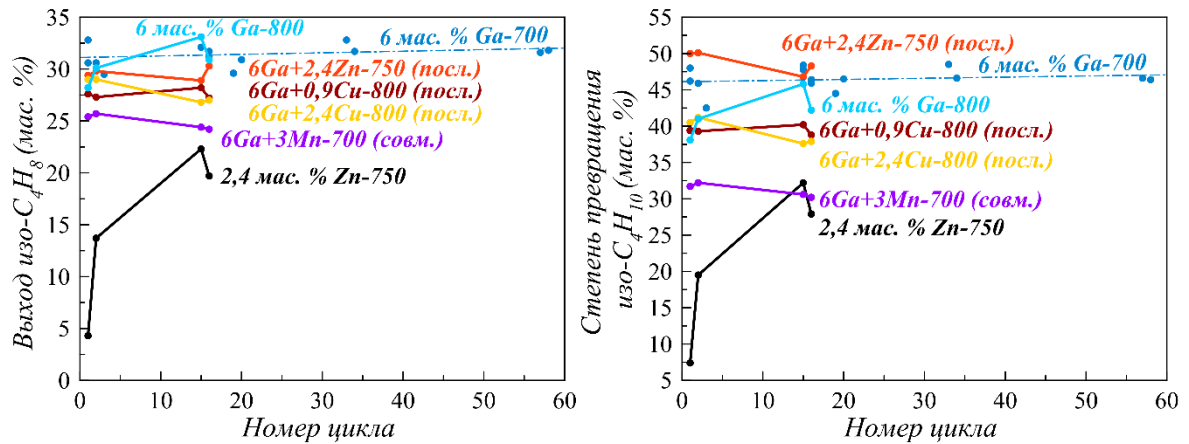


Рисунок 41 – Выход изобутена и степень превращения изобутана для нанесенных оксидных Ga, Mn, Zn и Cu катализаторов

3.2.6 ТПВ и влияние оксида галлия на содержание Cr⁶⁺ в катализаторе

Согласно литературным данным [9], частицы Cr³⁺, образующиеся при восстановлении свободносвязанных частиц Cr⁶⁺, являются более активными и селективными центрами, чем высокодисперсные частицы оксида хрома (III), образованные при разложении предшественника. Однако количество шестивалентного хрома следует контролировать, поскольку слишком высокое его содержание приводит к сильному коксованию. В связи с этим катализаторы, содержащие Cr, исследованы методами химического анализа и ТПВ H₂ для определения влияния добавок оксида галлия на содержание шестивалентного хрома. В качестве носителя, помимо продукта ТА гиббсита (Пр-ЦТА), был использован γ -Al₂O₃ (А-64, $\Sigma V_{п.} = 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{уд.} = 141 \text{ м}^2/\text{г}$).

Общее содержание Cr^{6+} в катализаторах рассчитано из общего поглощения H_2 в эксперименте и стехиометрии реакции: $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Результаты ТПВ и химического анализа образцов с различным содержанием хрома и галлия представлены в Таблице 21 и на Рисунке 42. Данные по общему содержанию Cr^{6+} , полученные обоими методами, хорошо согласуются.

Таблица 21 – Влияние оксида галлия на содержание шестивалентного хрома

Образец	Общее содержание Cr^{6+} по ТПВ (мас. %)	Общее содержание Cr^{6+} по х.а. (мас. %)	Содержание водорастворимого Cr^{6+} по х.а. (мас. %)
6Cr/A-64(750)	3,6	3,8	0,9
6Cr/A-64(750)-2	3,2	–	–
3Ga6Cr/A-64(750) (посл. нанесение Ga→Cr)	–	2,6	0,8
6Ga6Cr/A-64(750) (посл. нанесение Ga→Cr)	2,2	2,2	0,6
6Cr/Пр-ЦТА	0,3	–	–
6Cr/Пр-ЦТА(700)	0,8	–	–
6Cr/Пр-ЦТА(800)	1,7	–	–
3Ga6Cr/Пр-ЦТА (посл. нанесение Ga→Cr)	–	2,7	0,8
6Ga6Cr/Пр-ЦТА (посл. нанесение Ga→Cr)	2,8	2,6	0,7
6Cr+6Ga/Пр-ЦТА (совм. нанесение)	1,6	–	–
Примечание – Температура прокаливания для всех катализаторов составляла 700 °С, в скобках указана температура термообработки носителя			

При нанесении 6 мас. % хрома, только некоторая часть его стабилизируется в высоковалентной форме, содержание которой зависит от носителя, поскольку после термообработки при 700 °С образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из бемита, а после 800 °С аморфная фаза превращается в η -подобную фазу Al_2O_3 . Эти результаты находятся в определенном противоречии с литературными данными [243], постулирующими что дегидратация поверхности носителя приводит к удалению потенциально возможных центров закрепления Cr^{6+} на поверхности.

Совместное нанесение предшественников оксидов галлия и хрома почти вдвое снижает содержание высоковалентного состояния хрома на поверхности, чем последовательное нанесение оксида галлия, а затем хрома. Это вероятно связано с изменениями поверхностных свойств при наличии оксида галлия на поверхности.

Кроме того, эффект от введения оксида галлия в хромовые катализаторы, нанесенные на различные носители, сильно отличается. В случае использования носителя А-64 наблюдается снижение общего, связанного и водорастворимого Cr^{6+} , в то время как нанесение оксидов галлия и хрома на продукт ТА гиббсита, напротив, увеличивает содержание шестивалентного хрома. Очевидно, для объяснения расхождения в результатах требуется более детальное исследование. Можно предположить, что продукты ТА гиббсита, в отличие от А-64, имеют дефектную структуру, благодаря которой имеется больше центров закрепления Cr^{6+} на поверхности.

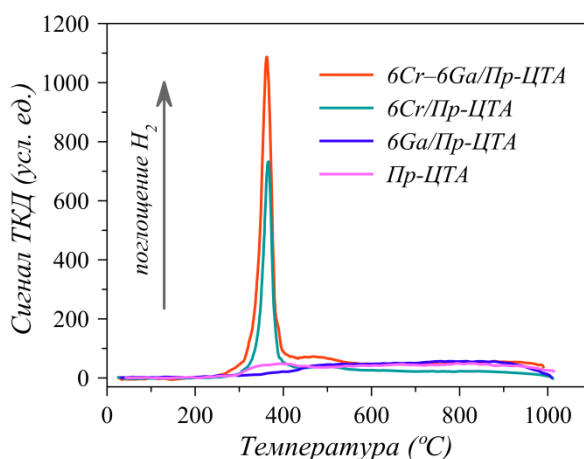


Рисунок 42 – H_2 -ТПВ спектры катализаторов и носителя, прокаленных при 700 °С

Отношение поглощенного водорода к общему количеству хрома (моль/моль) составляет 0,07 для 6Cr/Пр-ЦТА и 0,39 для 6Ga–6Cr(совм.)/Пр-ЦТА. Теоретически, при восстановлении CrO_3 до Cr_2O_3 это отношение должно составлять 1,5 по стехиометрии. Отсюда следует, что в первом случае было восстановлено только 4,8% хрома от общего количества, тогда как во втором случае это количество достигло 26,2%. Следовательно, содержание CrO_3 в 6Cr/Пр-ЦТА и 6Ga–6Cr/Пр-ЦТА составляет 0,6 мас. % и 3,0 мас. %, соответственно. Такие результаты можно объяснить стабилизацией хроматов на оксиде алюминия, аналогично тому, как это показано в присутствии некоторых других оксидов, таких как K_2O и ZrO_2 [227].

Пики восстановления для алюмогаллиевого образца (6 мас. % $\text{Ga/Al}_2\text{O}_3$), в отличие от нанесенных хромовых катализаторов, не наблюдались (Рисунок 42).

3.2.7 Крекинг н-гексана на Pt, Cr и Ga-содержащих катализаторах

В качестве модельного соединения для оценки эффективности алюмогаллиевого катализатора в реакции дегидрирования был выбран н-гексан. Гексан используется для анализа активности катализаторов в промышленности и является относительно простой молекулой, которая дает ограниченное число продуктов реакции. Результаты конверсии н-гексана на алюмогаллиевом катализаторе приведены в Таблице 22, где также показаны значения, полученные на коммерческих Pt и Cr-содержащих катализаторах (DEN-15 и Houdry, соответственно).

Таблица 22 – Результаты крекинга н-гексана на промышленных Pt и Cr-содержащих (DEN-15 и Houdry, соответственно) и алюмогаллиевом катализаторах

Показатель	Катализатор		
	DEN-15	Houdry	6Ga/Al ₂ O ₃
1	2	3	4
Степень превращения н-гексана (%)	8,7	8,2	11,9
Сумма селективностей н-алканов C ₁ –C ₄ (мол. %)	25,3	10,9	30,4
Сумма селективностей алкенов C ₂ –C ₅ (мол. %)	57,1	46,5	63,9
Отношение селективностей алкены/н-алканы	2,3	4,3	2,1
Скорость реакций (моль/(г·с)·10 ⁹)			
Протолитический крекинг	41	17	68
Дегидрирование C ₂ –C ₅	63	92	79
Дегидрирование C ₆	11	37	4
Гидридный перенос	5	17	5
Олигомеризация	20	10	4
Селективность по продуктам (мол. %)			
Сумма C₁–C₄	81,6	62,9	94,1
- Метан	1,1	1,2	1,5
- Этен	9,1	5,9	12,4
- Этан	6,5	2,5	8,5
- Пропен	34,3	34,7	37,3
- Пропан	14,6	6,1	16,5
- Изобутан	0,6	6,0	0,7

Продолжение Таблицы 22

1	2	3	4
- н-Бутан	3,1	1,0	3,8
- С ₄ -бутены	12,4	5,4	13,2
Сумма С₅	1,7	0,6	1,0
- Алкены С ₅	1,3	0,6	1,0
Сумма С₆	8,8	31,0	3,5
- Алкены С ₆	6,6	24,3	1,7
Сумма С₇₊	12,4	6,8	1,9
Σ	104,5	101,2	100,5
Примечание – Превышение 100% по сумме возникает из-за точности хроматографического анализа			

Степень превращения н-гексана для всех образцов не превышает 12% и увеличивается на 3,7% в ряду: Houdry – DEH-15 – 6Ga/Al₂O₃.

Для всех исследуемых катализаторов с наибольшей скоростью протекают реакции дегидрирования С₂–С₅. Для алюмогаллиевого образца наблюдается наибольшая скорость крекинга. По-видимому, это связано с отсутствием щелочных добавок в составе, в отличие от промышленных образцов.

Скорости реакций образования углеводородов С₇₊ (олигомеризации) и гидридного переноса наиболее выражены для Pt- и Cr-содержащих образцов, соответственно. Таким образом, на алюмогаллиевом катализаторе, помимо крекинга и дегидрирования, почти не протекают остальные побочные реакции, включая дегидрирование С₆.

Механизмы действия алюмогаллиевого и Pt-содержащего катализаторов похожи, поскольку для обоих получается похожее распределение продуктов реакции С₁–С₄, при этом, однако, скорость дегидрирования С₂–С₅ на алюмогаллиевом катализаторе выше. С этой точки зрения имеет смысл добавления к алюмогаллиевому катализатору платины и калия, что и будет рассмотрено в следующем разделе.

3.2.8 Влияние добавок Pt и K на каталитические свойства алюмогаллиевой системы

Перечень приготовленных Pt и K-содержащих алюмогаллиевых катализаторов и соответствующих им экспериментальных условий приведен в Таблице 23. Каталитические свойства изучены для 16-ти или более последовательных циклов дегидрирования–регенерации.

Таблица 23 – Степень превращения (X, мас. %), селективность по изобутену (S, %) и выход кокса (C, %), полученные в нескольких циклах на нанесенных Ga, Pt и K-содержащих катализаторах при 580 °С и 400 ч⁻¹ (по изобутану)

Компонент, нанесенный на Al ₂ O ₃ (мас. %)	Сырье	1-ый цикл			Последний цикл			
		X	S	C	№ цикла	X	S	C
6Ga-700	изо-С ₄ Н ₁₀	48	68	2,3	16	46	69	1,8
6Ga-1,25K-700	изо-С ₄ Н ₁₀	–	–	–	16	25	86	–
3Ga-650	изо-С ₄ Н ₁₀	42	65	2,1	16	45	67	2,0
3Ga-0,1Pt-750	изо-С ₄ Н ₁₀	65	70	2,9	28	63	70	2,5
	изо-С ₄ Н ₁₀ +Н ₂	–	–	–	98	67	70	1,3
3Ga-0,01Pt-750	изо-С ₄ Н ₁₀ +Н ₂	56	74	1,1	16	58	69	1,4
1,5Ga-0,05Pt-750	изо-С ₄ Н ₁₀ +Н ₂	61	71	1,1	16	61	71	1,1
3Ga-0,1Pt-0,25K-750	изо-С ₄ Н ₁₀	–	–	–	322	63	83	0,7
	изо-С ₄ Н ₁₀ +Н ₂	61	78	1,3	305	59	82	0,5
3Ga-0,05Pt-0,25K-750	изо-С ₄ Н ₁₀	–	–	–	199	63	83	0,6
	изо-С ₄ Н ₁₀ +Н ₂	58	83	0,8	309	59	83	0,3

Характерно, что введение даже небольшого количества калия приводит к резкому снижению степени превращения при повышении селективности. Изначально, для 6 мас. % Ga наблюдается умеренная дегидрирующая активность: степень превращения и селективность после 16-ти циклов составляет 46% и 69%, соответственно. В случае добавления 1,25 мас. % калия к тому же количеству нанесенного галлия, степень превращения снижается примерно вдвое (до 25%), хотя селективность возрастает до 86%.

Считается [138], что промотирование соединениями щелочных металлов уменьшает коксоотложение за счет отравления кислотных центров Бренстеда. Между тем данный вывод был сделан лишь по результатам сравнения активности алюмогаллиевых катализаторов с добавкой калия и без. Несомненно, общая кислотность снижается, о чем говорят результаты ТПД NH₃ (Рисунок 43а). Однако кислотные центры Бренстеда не обнаружены методом ИКС адсорбированного пиридина (Таблица 24), а данные индикаторного метода, представленные на Рисунке 43б, свидетельствуют только о снижении Льюисовской кислотности (рKa = 14,2) при введении калия, тогда как Бренстедовская (рKa = 6,4), напротив, увеличивается.

Таблица 24 – Данные по содержанию ЛКЦ, определенные методом ИКС адсорбированного пиридина

Катализатор	ЛКЦ (мкмоль/г)		
	250 °С	350 °С	450 °С
3Ga-750	10	0	0
3Ga-0,25K-750	8	0	0
3Ga-0,1Pt-750	12	0	0
3Ga-0,1Pt-0,25K-750	8	0	0

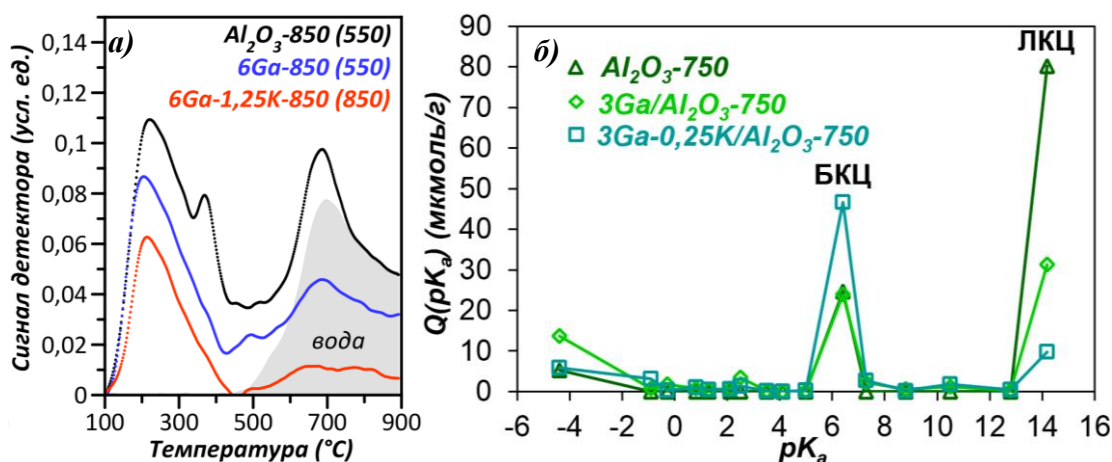
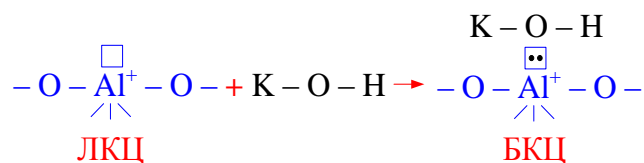


Рисунок 43 – Спектры ТПД NH₃ (в скобках указана температура тренировки) (а) и распределение кислотно-основных адсорбционных центров (б) для носителя (Пр-ЦТА) и катализаторов

Можно предположить следующую схему образования БКЦ из ЛКЦ:



Высокие значения степени превращения и селективности получены для образца, содержащего Ga и Pt, даже при введении 0,01 мас. % Pt. Возможно это связано с восстановительной способностью Ga₂O₃, которой способствует близость легко восстанавливаемого металла [53]. Однако на основании данных фотоэлектронной спектроскопии и H₂-ТПВ, выполненных в [138], был сделан вывод, что нанесенный Ga₂O₃ слишком устойчив к восстановлению даже в присутствии Pt. В [244] также показано, что Ga³⁺ с Pt не восстанавливается во время реакции. Таким образом, восстанавливаемость нанесенного Ga₂O₃ в присутствии Pt является спорным вопросом.

При этом важно подчеркнуть, что катализатор, содержащий 0,1% Pt и 0,25% K обладает более низкой активностью, чем образец, содержащий 3% Ga и 0,25% K (Рисунок 44а).

Степень превращения и селективность для 3Ga-0,25K и 0,1Pt-0,25K изменяется при переходе от 1-го к 16-му. Положительная динамика наблюдается в случае 3Ga-0,25K, а отрицательная – для 0,1Pt-0,25K. Для Pt-K образца это, скорее всего, связано со спеканием Pt и сопутствующей потерей активных центров, что приводит к дезактивации катализатора.

Наибольший эффект был достигнут при одновременном добавлении как Pt, так и K к алюмогалиевой системе. Платина увеличивает степень превращения, а калий улучшает селективность.

Все Ga-Pt-K-содержащие катализаторы обладают высокой стабильностью (Рисунок 44б). Даже после работы в течение 300 циклов, степень превращения и селективность не изменяются. Разбавление сырья водородом препятствует образованию кокса. Содержание кокса после дегидрирования чистого изобутана в течение 3 часов на катализаторе 3Ga-0,1Pt-0,25K составляет 1,6 мас. %, а при разбавлении сырья водородом в два раза меньше – 0,8%. Аналогичные результаты получены для катализатора, содержащего 3Ga-0,05Pt-0,25K, где содержание кокса снизилось от 1,4% до 0,3%.

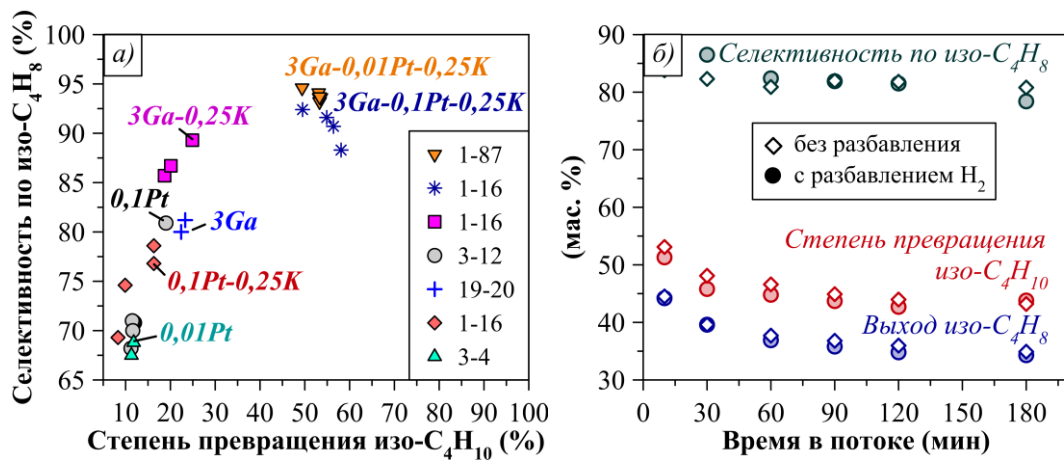


Рисунок 44 – Зависимость селективности от степени превращения в стационарном слое для различных катализаторов при 580 °С, 2000 ч⁻¹ (по изо-С₄Н₁₀) и разбавлении Н₂ (в легенде указаны номера циклов) (а) и каталитических свойств 3Ga-0,05Pt-0,25K от времени в потоке (580 °С, кипящий слой, 400 ч⁻¹ (по изо-С₄Н₁₀)) (б). Все представленные катализаторы были прокалены при 750 °С

3.2.9 Исследование зауглероживания катализаторов

Результаты термического анализа образцов, зауглероженных в одном колене реактора с катализатором КДМ-М, показаны на Рисунке 45.

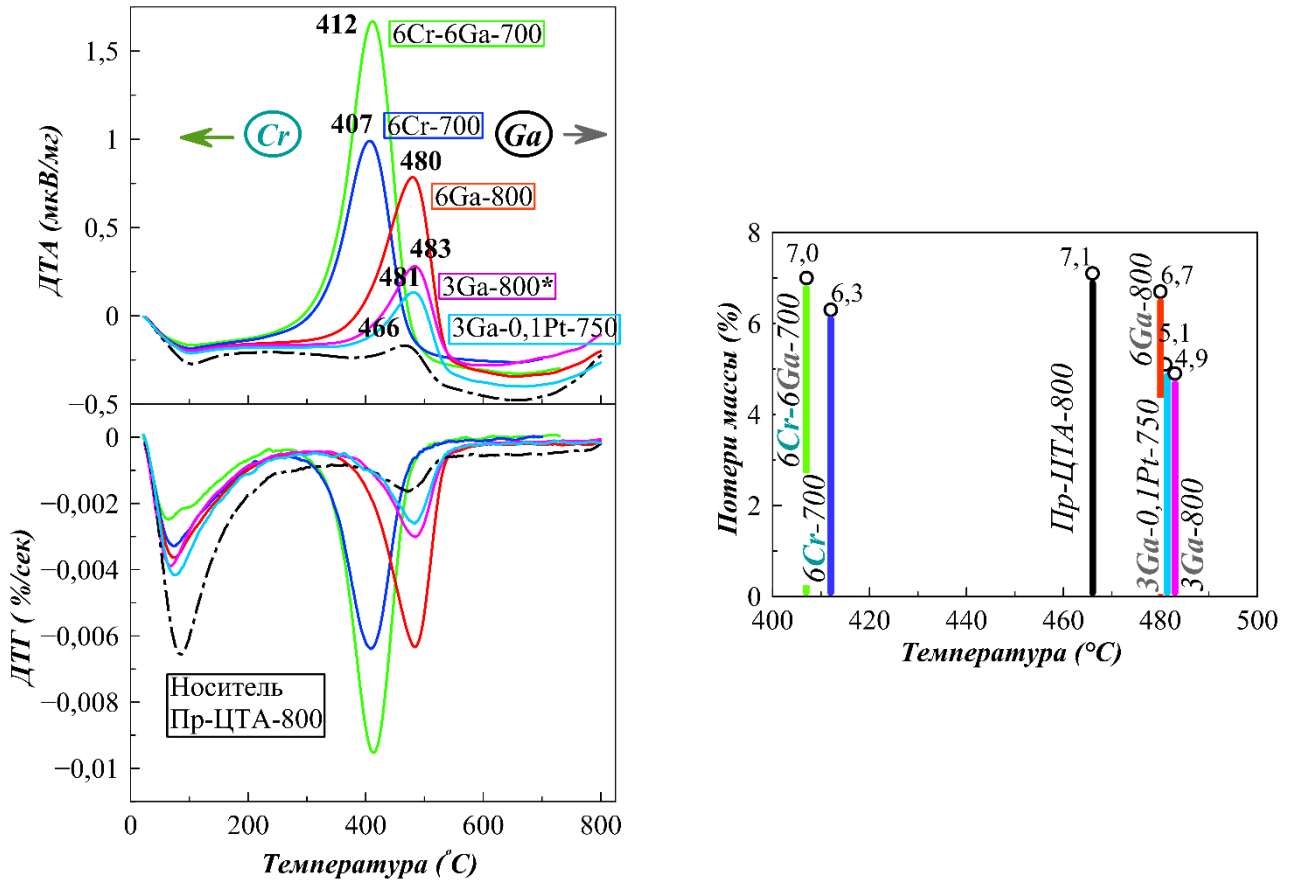


Рисунок 45 – Результаты ДТА, ДТГ и потерь массы для образцов, зауглероженных в течение часа или 1,5 ч (3Ga-800*) совместно с КДМ катализатором

Наиболее графитоподобный кокс образуется на алюмогаллиевых системах, поскольку максимум его выгорания происходит при температуре ~ 500 °С. При одинаковом содержании галлия количество кокса чуть выше на катализаторе, дополнительно содержащем 0,1 мас. % Pt, которая способствует крекингу.

Для носителя характерны уже менее плотные углеродистые отложения, а на алюмохромовых катализаторах образуется наиболее реакционноспособный по отношению к кислороду кокс.

В целом можно сделать вывод о снижении склонности к зауглероживанию при введении 3 мас. % галлия по сравнению с носителем ($\Delta = 2,2\%$). Однако при содержании 6% Ga разница между ними уже не так существенна ($\Delta = 0,4\%$).

Содержание кокса становится больше и при добавлении галлия к хрому, но тип его остается таким же, что и на алюмохромовом катализаторе.

Поскольку, как показано на Рисунке 35в, содержание кокса уменьшается с увеличением температуры прокаливания катализатора, то можно судить о большем зауглероживании

алюмогаллиевого катализатора по сравнению с алюмохромовым при одинаковом содержании активного компонента (в пересчете на металл).

3.2.10 Заключение по разделу

На основании результатов, представленных в разделе 3.2, можно сделать следующие основные выводы:

1 В рамках исследования были приготовлены галлийоксидные катализаторы, нанесенные методом пропитки на продукт ТА гиббсита. При приготовлении, как показано СЭМ, часть оксида галлия выносится на внешнюю поверхность носителя в виде грубодисперсных частиц. Другая часть оксида галлия заполняет поры носителя, что подтверждено элементным анализом и исследованием пористой структуры. С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что нанесенный оксид галлия находится в устойчивой β -модификации.

2 Все методы определения кислотно-основных свойств поверхности соответствуют и дополняют друг друга. Добавление оксида галлия влияет на кислотность, увеличивая количество содержание БКЦ и одновременно подавляя ЛКЦ. Методом ИКС адсорбированного пиридина обнаружено, что с увеличением содержания галлия наряду со снижением количества сильных и слабых кислотных центров происходит увеличение количества слабых центров на единицу площади.

3 Увеличение концентрации галлия выше 9 мас. % является нецелесообразным, поскольку не оказывает влияния на выход изобутена. Наиболее благоприятная температура для прокаливания алюмогаллиевого катализатора – не выше 800 °С, после которых происходит значительное снижение выхода изобутена.

4 Незначительное изменение степени превращения изобутана и селективности по изобутену при длительной работе по сравнению с быстрой дезактивацией алюмохромового катализатора является несомненным преимуществом алюмогаллиевого катализатора.

5 Добавки различных оксидов металлов к алюмогаллиевому катализатору, таких как Cr_2O_3 , CuO , ZnO , MnO_2 , оказались неэффективными для повышения активности в дегидрировании изобутана.

6 Введение оксида галлия увеличивает содержание шестивалентного хрома на поверхности продукта ТА гиббсита. При этом совместное нанесение предшественников оксидов галлия и хрома почти вдвое снижает содержание хрома в высоковалентном состоянии на поверхности, чем последовательное нанесение оксида галлия, а затем хрома.

7 Методами ДТА и ТГА показано, что при зауглероживании в одном колене реактора с катализатором КДМ-М, наиболее графитоподобный кокс образуется на алюмогаллиевых

катализаторах. Для носителя характерны менее плотные углеродистые отложения, а на алюмохромовых катализаторах получается наиболее реакционноспособный по отношению к кислороду кокс.

8 Сравнение результатов испытаний в тестовой реакции крекинга н-гексана показало схожесть механизмов действия промышленного Pt-содержащего (DEH-15) и алюмогаллиевого (6 мас. %/Пр-ЦТА) катализаторов. Главная особенность алюмогаллиевого катализатора состоит в том, что, помимо крекинга и дегидрирования, он менее селективен для остальных побочных реакций по сравнению с Pt и Cr(Houdry)-содержащими катализаторами.

9 Показана эффективность добавок платины и калия к алюмогаллиевому катализатору. Процесс дегидрирования на Pt и K-содержащем алюмогаллиевом катализаторе может быть успешно реализован как в кипящем, так и в стационарном слое примерно с одинаковым выходом изобутена. Однако в стационарном слое достигается выше селективность к изобутену, а в кипящем – степень превращения изобутана. Разбавление сырья водородом подавляет коксообразование, хотя существенных изменений в активности не наблюдается при работе и на чистом сырье без добавления водорода.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА НА АЛЮМОГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

4.1 Экспериментальные исследования и кинетические закономерности дегидрирования изобутана на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.1.1 Особенности дегидрирования на $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.1.1.1 $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Поскольку в предыдущих экспериментах не было выявлено каких-либо признаков дезактивации алюмогаллиевых катализаторов после большого числа последовательных циклов дегидрирования–регенерации (Рисунок 36), то для анализа кинетических закономерностей использовались результаты после первых 10-ти минут дегидрирования.

Как и ожидалось, степень превращения изобутана увеличивается с ростом температуры (Рисунок 46, слева), поскольку дегидрирование углеводородов является благоприятным процессом при повышенных температурах с точки зрения как кинетики, так и термодинамики (Рисунок 47).

В то же время более высокие температуры способствуют термическим и вторичным реакциям, что приводит к снижению селективности по изобутену (а также по остальным бутенам). Таким образом, селективность по $\text{C}_1\text{--C}_3$ углеводородам, полученная при $580\text{ }^\circ\text{C}$, оказалась выше, чем при $520\text{ }^\circ\text{C}$ (Таблица 25).

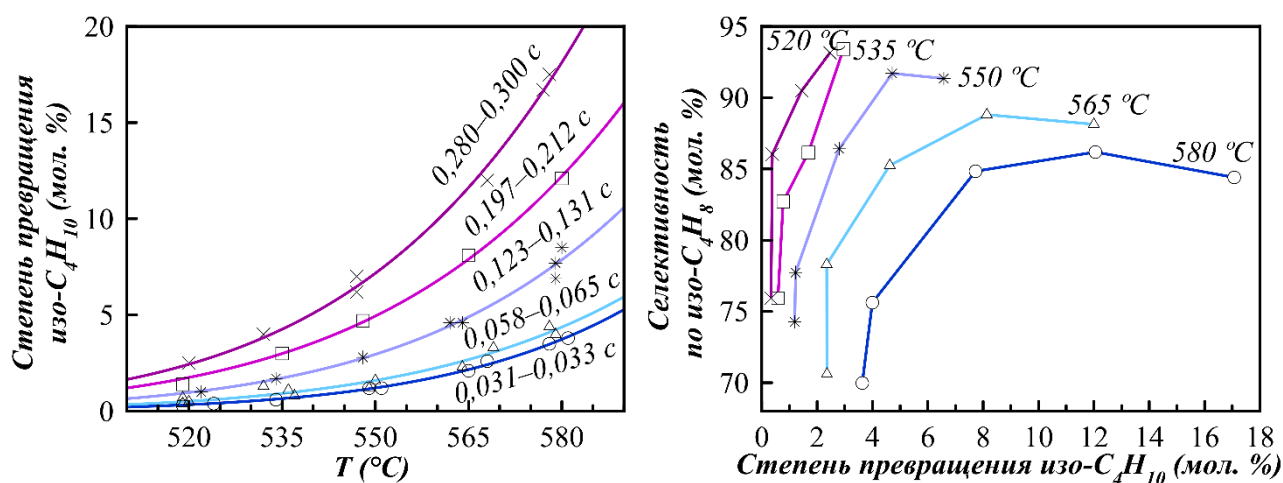


Рисунок 46 – Влияние температуры (Т) и времени пребывания (τ) на степень превращения изобутана (X) (слева) и интегральную селективность по изобутену (справа) для $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Незначительные изменения времени пребывания связаны с разным расширением газа при различной температуре реакции

Таблица 25 – Распределение продуктов (в мол. %) в процессе дегидрирования на нанесенных Ga₂O₃ и Cr₂O₃

Время пребывания (с)	T (°C)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₈	1-C ₄ H ₈	t-2-C ₄ H ₈	c-2-C ₄ H ₈	X (изо-C ₄ H ₁₀) (мол. %)
<i>6Ga/Al₂O₃ (Пр-ЦТА)</i>											
0,033	524	13,5	0,3	0,1	12,6	0,0	60,2	3,8	4,0	3,2	0,4
0,031	578	21,0	0,4	0,1	19,2	0,6	56,9	0,5	0,6	0,5	3,5
0,131	522	8,8	0,3	0,2	8,7	0,8	69,9	3,1	3,2	2,5	1,0
0,125	579	11,5	0,3	0,1	10,0	0,7	75,3	0,7	0,7	0,5	7,7
0,300	520	3,7	0,2	0,0	3,7	0,1	87,9	1,4	1,5	1,2	2,5
0,280	578	8,8	0,4	0,1	7,8	0,5	78,2	1,2	1,2	1,0	17,5
<i>6Cr/Al₂O₃ (Пр-ЦТА)</i>											
0,033	520	4,8	0,1	0,1	3,9	1,1	86,0	1,4	1,5	1,1	1,3
0,031	581	14,7	0,2	0,1	11,8	1,6	70,6	0,3	0,3	0,3	6,5
0,135	521	1,5	0,0	0,1	1,0	0,3	95,8	0,5	0,5	0,4	7,7
0,125	582	8,0	0,1	0,2	5,1	2,1	83,6	0,2	0,3	0,2	23,5
<i>6Ga-6Cr/Al₂O₃ (Пр-ЦТА)</i>											
0,136	517	1,7	0,1	0,0	1,0	0,2	95,5	0,5	0,5	0,4	7,6
<i>Пустой реактор</i>											
	580	28,3	0,4	0,1	25,4	0,7	40,0	4,8	0,1	0,1	1,9
<i>Кварц</i>											
0,248	579	28,7	0,4	0,1	26,5	0,6	41,2	0,8	0,8	0,7	1,8

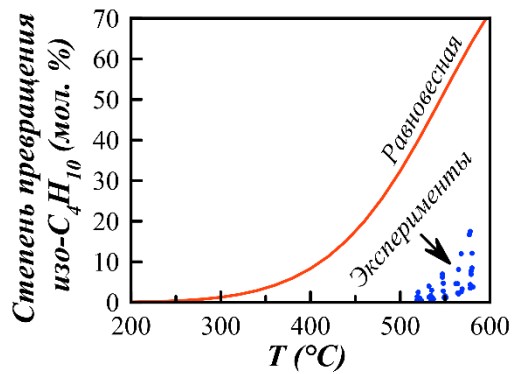


Рисунок 47 – Равновесная и экспериментально наблюдаемая степень превращения изобутана при дегидрировании. В расчетах Aspen HYSYS общее давление составляло 100 кПа, а парциальное давление изобутана находилось в диапазоне 97,5–16,6 кПа. Парциальное давление образовавшегося изобутена и водорода находилось в диапазоне 1,2–41,7 кПа в зависимости от температуры (300–600 °C)

Увеличение времени пребывания также оказывает положительное влияние на превращение изобутана, при этом изменение селективности напоминает поведение промежуточного соединения в последовательных реакциях. В диапазоне низкой степени превращения селективность по изобутену увеличивается, выравниваясь при более высоких значениях степени превращения (Рисунок 46, справа), а затем незначительно уменьшается из-за вторичных реакций крекинга изобутена.

Наблюдаемое поведение селективности довольно необычно. Следует отметить, что в отличие от многих исследований, опубликованных в литературе, в настоящей работе использовалось сверхмалое время пребывания от 0,03 до 0,30 с. Гипотеза, которая может объяснить такое поведение, заключается в предположении, что при низком времени пребывания (0,03 с) имеет место значительный вклад некаталитических (т.е. термических) реакций. При увеличении времени пребывания вклад тепловых реакций становится менее существенным, в результате чего селективность по изобутену увеличивается. Эта гипотеза подробно рассмотрена в разделе 4.1.2.1.

Помимо изобутена основными продуктами в процессе дегидрирования изобутана являются метан, пропен и C₄-изомеры. Поскольку отношение C₃H₆ к CH₄ близко к единице, можно предположить, что они образовались путем селективного разрыва концевой связи C-C. Более подробный анализ показывает, что метан находится в небольшом избытке по сравнению с пропеном. Разница достигает 10-ти % при самой высокой исследуемой температуре и времени пребывания, что указывает на дальнейший крекинг, полимеризацию и др. образовавшегося пропена.

На алюмогаллиевом катализаторе образуется смесь только трех нормальных изомеров (1- и 2-бутены, Таблица 25), что характерно и для носителя (оксида алюминия). Такое распределение бутенов не соответствует термодинамическому. Согласно литературным данным [205], обычно рассматривается равновесие между четырьмя C₄-изомерами: 1-бутеном, цис-2-бутеном, транс-2-бутеном и изобутиеном.

На алюмогаллиевом катализаторе также получается большее количество 1- и 2-бутенов, чем могло бы превратиться н-бутана (примеси в сырье), что подразумевает дополнительный маршрут для образования этих продуктов. Если превращение изобутена в линейные соединения термодинамически ограничено ($\Delta G_{r,298-900K}^0 > 0$, Рисунок 48), то, как показали термодинамические расчеты, высокие температуры способствуют изомеризации изобутана в н-бутан ($\Delta G_{r,298}^0 > 0$, $\Delta G_{p,700-900K}^0 < 0$).

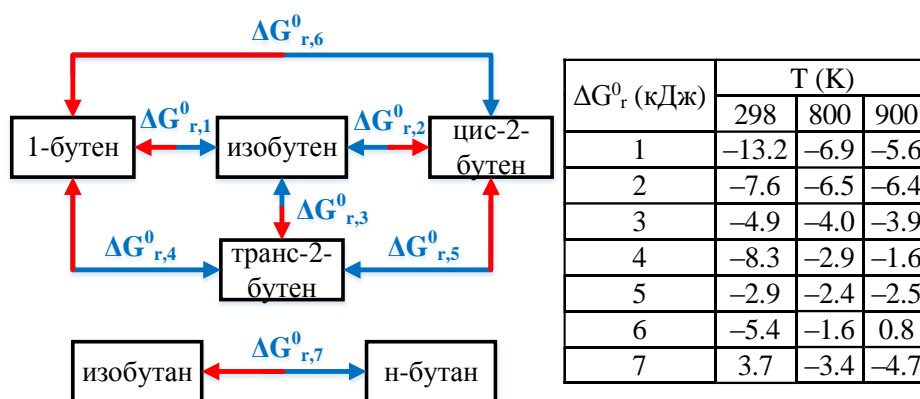
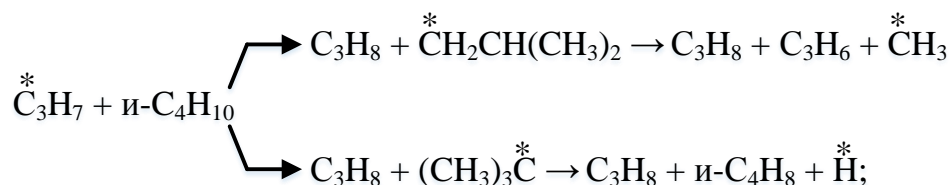
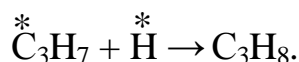


Рисунок 48 – Термодинамика реакций изомеризации при комнатной и повышенной температурах. Расчеты энергий Гиббса проводились методом Темкина и Шварцмана [245]

Разложение изобутана сопровождается образованием небольшого количества пропана, которое изменяется несистематически. В случае термических реакций это объясняется участием радикалов, а именно взаимодействием изопропильных радикалов с изобутаном [246–248]:



или в результате рекомбинации радикалов:



Аналогичное объяснение можно использовать и для каталитических реакций, предполагая участие соответствующих адсорбированных частиц (т.е. H , C_3H_7 и др.).

Остальные продукты, такие как этан и этен присутствуют в небольших количествах, что указывает на незначительный крекинг n -бутана до C_2 -углеводородов. Содержание кокса и других продуктов (пропина, C_5 , C_6) незначительно, поэтому они не учитывались при расчетах массового баланса.

4.1.1.2 $6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Закономерности, аналогичные описанным выше для алюмогаллиевого катализатора, также характерны и для нанесенного оксида хрома. Можно отметить, однако, несколько отличительных особенностей.

Алюмохромовый катализатор является более активным и уже при низком времени пребывания (ок. 0,03 с) дает степень превращения, близкую к алюмогаллиевому катализатору, которая получается при $\sim 0,13$ с в том же температурном интервале (520–580 °С). В первом случае (для $6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) также выше селективность по изо- C_4H_8 .

Следует отметить, что алюмохромовый катализатор в настоящем исследовании не имеет никаких промоторов, и эксперименты проводились без какой-либо предварительной обработки, например, восстановления. Это могло привести к результатам, отличным от литературных данных, где такая предварительная обработка была выполнена или катализатор содержал промоторы.

На нанесенном оксиде хрома по сравнению с $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается более низкое соотношение пропена к метану, достигающее 0,6–0,8 при времени пребывания $\sim 0,03$ – $0,13$ с и 580 °С. При одинаковой степени превращения (время пребывания $\sim 0,13$ с для $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\sim 0,03$ с для $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) это отношение выше для нанесенного оксида галлия – 0,9.

На алюмохромовом катализаторе также образуются большее количество пропана по сравнению с нанесенным Ga_2O_3 .

4.1.1.3 $6\text{Ga}-6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для совместно нанесенных оксидов галлия и хрома получены те же данные, что и для алюмохромового катализатора (Таблица 25). Это указывает на отсутствие аддитивности между данными активными компонентами. Одно из возможных объяснений состоит в том, что преимущественная адсорбция наблюдается на оксиде хрома из-за более высокого сродства реагентов к нему, в то время как каталитические свойства Ga_2O_3 не проявляются. Альтернативное объяснение подразумевает некоторые химические взаимодействия между оксидами, а именно образование дополнительной фазы, которая должна быть химически инертной или обладать низкой активностью в дегидрировании. Чтобы проверить последнюю гипотезу, были проанализированы данные РФА (Рисунок 49).

Такие небольшие количества нанесенных оксидов галлия и хрома (по 6 мас. % металла) не видны на рентгенограммах. Наиболее четкие рефлексы соответствуют γ -оксиду алюминия. Однако для образца с нанесенными оксидами Ga и Cr наблюдаются два рефлекса низкой интенсивности при $2\theta = 24,6$ и $33,9^\circ$. Сравнение с эталонными дифрактограммами показало, что эти рефлексы могут соответствовать α - Cr_2O_3 , α - Ga_2O_3 или CrGaO_3 .

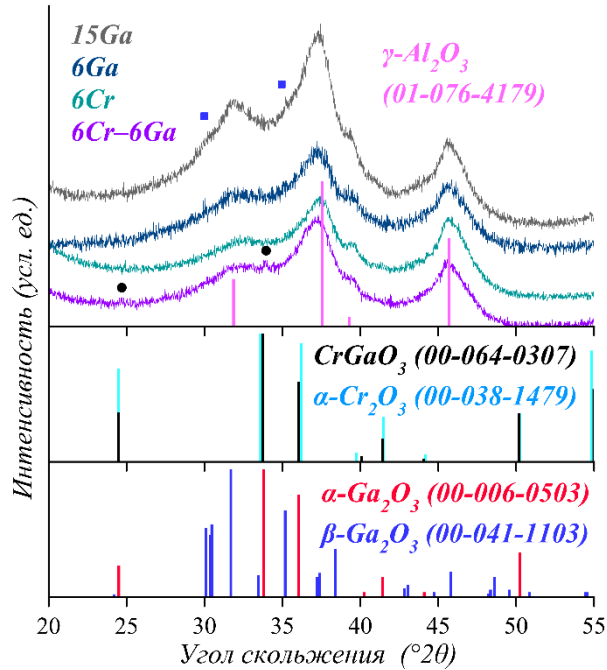


Рисунок 49 – Рентгенограммы нанесенных (на Пр-ЦТА) галлий- и хромоксидных катализаторов (● – $\text{CrGaO}_3/\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$; ■ – $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)

Наиболее вероятно образование $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и CrGaO_3 , поскольку рефлексы, указывающие на образование $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, не обнаружены на дифрактограмме $6\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Появление этой фазы ожидается при более высоком содержании Cr (> 7 мас. % [249]). Однако существование CrGaO_3 подтверждено лишь в нескольких работах [250, 251], а $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, насколько известно, при температурах выше 600°C необратимо превращается в β -модификацию [112, 113, 119, 120]. Таким образом, вопрос о причине отсутствия аддитивного эффекта остается открытым.

4.1.2 Исследование кинетики дегидрирования

4.1.2.1 Предварительные эксперименты

Чтобы определить вклад гомогенных процессов в общую реакцию, а также каталитическое действие внутренней поверхности реактора, был проведен ряд экспериментов без катализатора.

Термическое разложение не зависит от материала реактора и является полностью гомогенным. Предварительные опыты показали, что скорость и степень термического разложения в реакторе также не зависят от загрузки реактора кварцем. Это согласуется с литературными данными [252–254], свидетельствующими, что степень крекинга увеличивается не более чем на 1% при увеличении отношения поверхности к объему в 10 раз. Таким образом, поскольку эксперименты проводились при постоянной скорости подачи, скорость термических реакций зависит только от температуры и парциального давления изобутана. Степень превращения изобутана в пустом реакторе достигает 2 мол. % (Рисунок 50), а выход изобутена в исследуемом интервале температур составляет 0,04–1,20%.

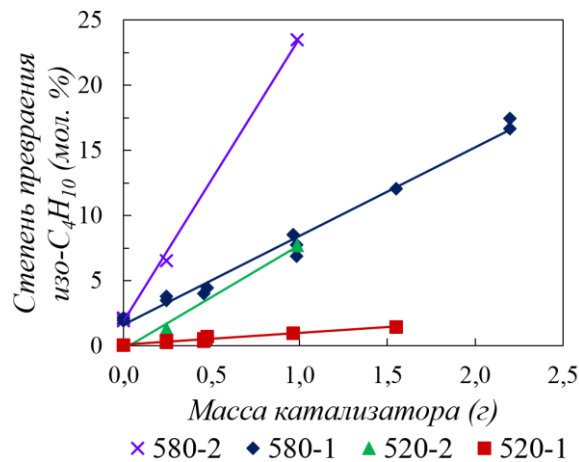


Рисунок 50 – Зависимость степени превращения изобутана от массы катализатора при одинаковой скорости подачи изобутана, где 1 – 6Cr/Al₂O₃, 2 – 6Ga/Al₂O₃, 520 и 580 – температура реакции в °С

В некоторых исследованиях, представленных в литературе по дегидрированию, также исследовались тепловые реакции в отсутствие катализатора, но они либо не учитывались вовсе, либо считались незначительными. Например, более высокие выходы изобутена (до 3,7%), чем в данной работе, были получены в [75] при тех же температурах. Такие значения могут быть связаны с присутствием в реакторе карбида кремния при холостых экспериментах. Карбид кремния, несмотря на его низкую удельную поверхность [255], на самом деле не только не инертен в дегидрировании н-бутана, но и даже очень селективен в отношении образования бутенов.

В другом исследовании [74], в пустом реакторе при 550 °С не наблюдалось дегидрирования и крекинга н-бутана.

Классический подход к описанию вкладов некаталитической и каталитической реакций в общую кинетику состоит в том, чтобы рассматривать эти вклады как независимые друг от друга [256]:

$$r = r_{\text{гом}} + r_{\text{гет}}, \quad (34)$$

где r – общая скорость процесса, $r_{\text{гом}}$, $r_{\text{гет}}$ – вклады от термических и гетерогенных каталитических реакций, соответственно.

Если термическая некаталитическая составляющая наблюдаемой скорости реакции соответствует уравнению 13, тогда наиболее значительный вклад в общую активность гомогенных радикальных реакций следует ожидать от катализатора на основе оксида галлия, как следует из Рисунка 50.

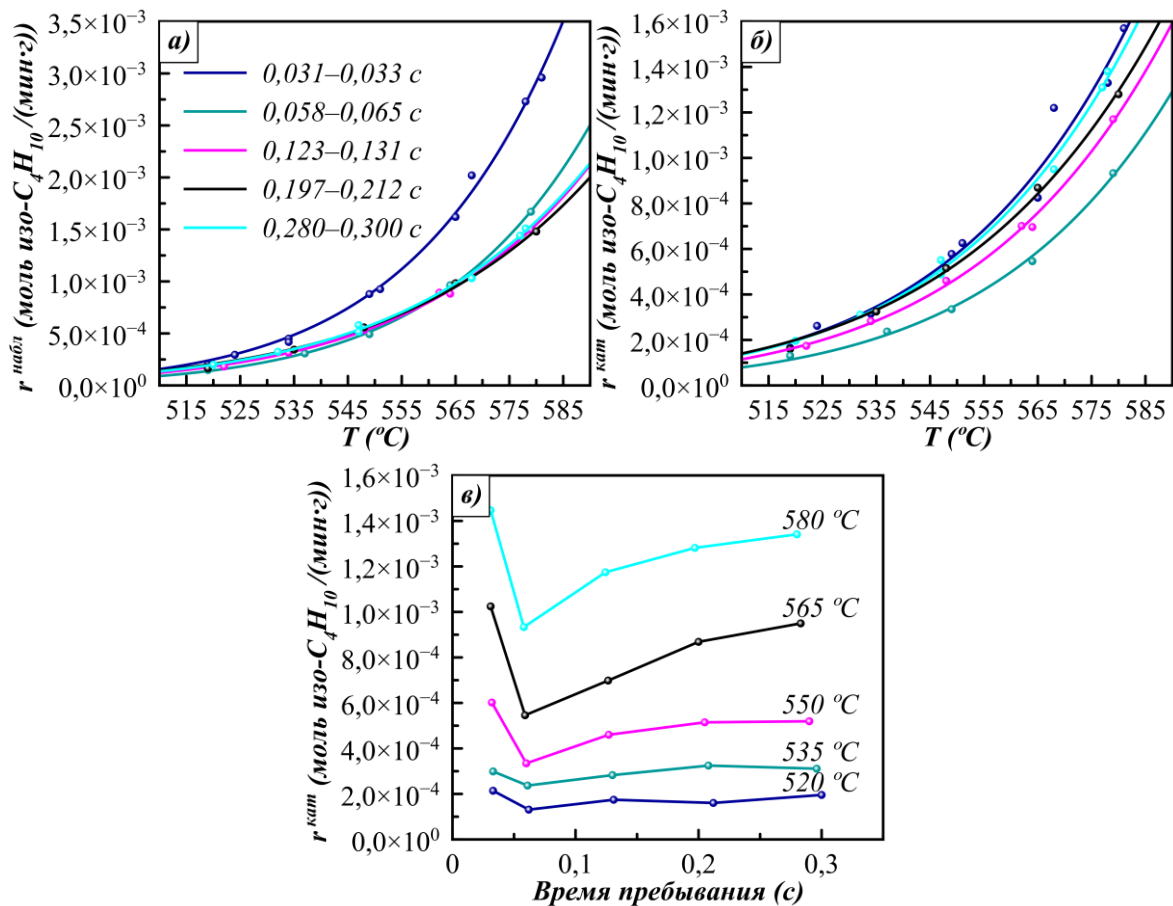


Рисунок 51 – Наблюдаемая (а) и каталитическая (б, в) скорости превращения изобутана для нанесенного оксида галлия при различных температурах (а, б) и времени пребывания (в)

Однако анализ экспериментальных данных показывает, что наблюдаемая скорость превращения изобутана ($r^{\text{набл}}$) пропорциональна массе катализатора (Рисунок 51а), поскольку экспериментальные точки накладываются друг на друга, за исключением данных относящихся ко времени пребывания $\sim 0,03$ с. Это также подразумевает, что каталитическая скорость ($r^{\text{кат}}$),

рассчитанная по формуле 14, не дает ожидаемой зависимости от массы (Рисунок 51б). Следовательно, при дегидрировании изобутана отсутствует аддитивный эффект каталитического и термического вкладов, в отличие от, например, некоторых жидкофазных каталитических реакций с некаталитическим вкладом [257, 258].

Для гомогенных реакций, в частности радикальных, решающее значение имеют размер, форма реактора, а также наличие твердых поверхностей, на которых радикалы могут рекомбинировать. В некоторых случаях радикалы могут генерироваться на твердой поверхности и распространяться в газовую фазу [259, 260], способствуя наблюдаемых величин степени превращения изобутана. Разделение времени каталитического пребывания путем, например, разделения слоя катализатора на несколько зон и изменения расстояния между этими зонами может оказать существенное влияние на результаты каталитической реакции [261].

Термический вклад в (окислительное) дегидрирование алканов в зависимости от условий (температура, природа алкана, присутствие кислорода) может быть существенным [262–265].

Подводя итог, можно предположить, что при увеличении времени пребывания (за счет увеличения массы катализатора) происходит подавление термических реакций образующимися алкенами на катализаторе, поскольку в начальный момент времени ($\tau = 0,03$ с) степень превращения изобутана на катализаторе мала и сопоставима со значениями, полученными в пустом реакторе. Такое объяснение согласуется с результатами изменения селективности по изобутену от степени превращения изобутана.

4.1.2.2 Кинетические закономерности

Известно, что при размере частиц катализатора менее 1 мм скорость реакции дегидрирования бутана не зависит от величины зерна катализатора [266, 267]. Таким образом, небольшой размер частиц катализатора в данной работе (меньше 150 мкм) и низкие значения степени превращения исключают влияния массопереноса на кинетику реакций. Наблюдаемая скорость превращения изобутана, как и ожидалось, сильно зависит от температуры и имеет небольшую зависимость от времени пребывания (за исключением $\sim 0,03$ с), что уже обсуждалось выше (Рисунок 51а).

Для нанесенного оксида хрома наблюдаемая скорость превращения изобутана выше, чем для галлийсодержащего катализатора: при времени пребывания $\sim 0,03$ с она оказалась больше в 4–2 раза, а при $\sim 0,13$ с и более – в 8–3 раза при температурах 520–580 °С. Такая разница указывает на более низкую энергию активации для алюмохромового катализатора.

Действительно, зависимости в координатах Аррениуса, приведенные на Рисунке 52, показывают различные корреляции между логарифмом наблюдаемой скорости реакции и обратной температурой, и подтверждают, что катализатор $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет большую кажущуюся энергию активации. Значения энергии активации представлены в Таблице 26.

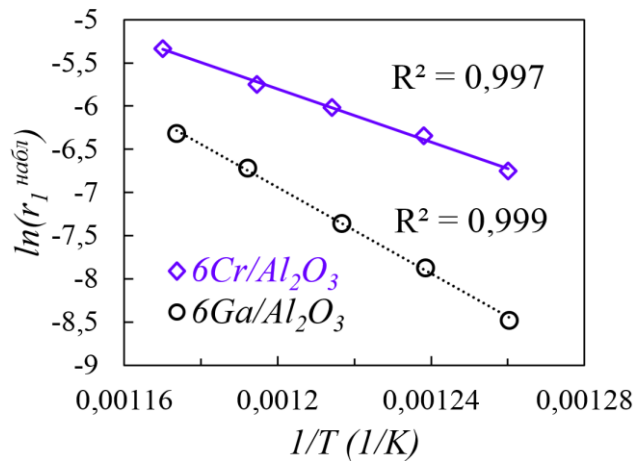


Рисунок 52 – Зависимость логарифма наблюдаемой скорости реакции от обратной температуры для нанесенных (на Пр-ЦТА) оксидов галлия и хрома

Таблица 26 – Наблюдаемые кинетические параметры дегидрирования изобутана для нанесенных галлий- и хромоксидных катализаторов

Катализатор	Кинетический параметр			
	Энергия активации (кДж/моль)	Константа скорости · 10 ⁴ (моль/(мин · Г _{кат} · атм ⁿ))		
		520 °С	550 °С	580 °С
6Ga/Al ₂ O ₃	191	1,2 ¹	4,5 ¹	14,4 ¹
6Cr/Al ₂ O ₃	105	5,6 ¹	10,0 ²	17,2 ²
8,2Cr/Al ₂ O ₃ [75]	102	–	–	–
1,7К-0,8Cu-6,8Cr/Al ₂ O ₃ [83]	125	–	–	–
Примечания				
1 Определены графически (Рисунок 53а)				
2 Определены из уравнения Аррениуса по данным энергии активации и константы скорости при 520 °С				

На основании данных, полученных в [75], была рассчитана кажущаяся энергия активации для 8,2 мас. % Cr/Al₂O₃, которая составила 102 кДж/моль, что близко к значению, полученному в этой работе в том же температурном диапазоне. Основываясь на данных другого исследования [83], кажущаяся энергия активации для 6,8 мас. % Cr/Al₂O₃ получается 125 кДж/моль. Такое различие по сравнению с данными, полученными в данной работе, может быть связано с небольшими добавками К и Cu.

Кажущийся порядок реакции по изобутану (*n*) меньше единицы (Рисунок 53а). При одних и тех же условиях этот порядок практически одинаковый для нанесенного оксида хрома и оксида галлия ($\Delta n = 0,04$).

Наблюдаемый порядок реакции увеличивается с ростом температуры и уменьшением времени пребывания (Рисунок 53б). Реакции крекинга, по-видимому, являются доминирующими при малом времени пребывания, что дает немного более высокий порядок реакции. При 580 °С без катализатора наблюдаемый порядок реакции составляет 0,97, что близко к значению порядка, полученному для $6\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при времени пребывания 0,031–0,060 с. Это соответствует приведенным выше объяснениям об отклонениях в наблюдаемой скорости превращения изобутана при времени пребывания $\sim 0,03$ с, как показано на Рисунке 51а.

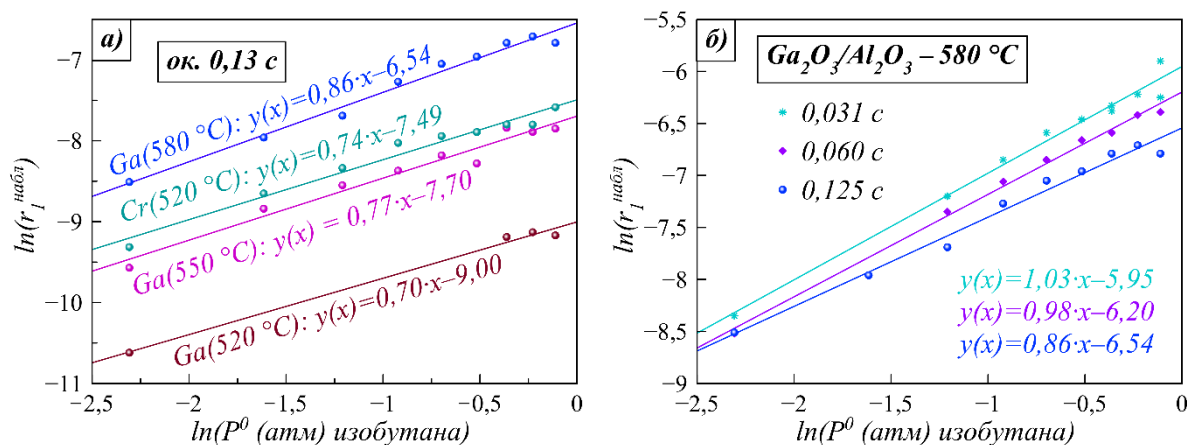


Рисунок 53 – Зависимость логарифма наблюдаемой скорости превращения изобутана от парциального давления изобутана для нанесенного оксида галлия и хрома при различных температурах реакции и одинаковом времени пребывания (а) и для нанесенного оксида галлия при различном времени пребывания (б)

4.1.3 Заключение по разделу

1 Исследования алюмогаллиевого катализатора, содержащего 6 мас. % Ga, в реакции неокислительного дегидрирования изобутана показали, что при температурах 520–580 °С и времени пребывания 0,03–0,30 с степень превращения изобутана не достигает равновесных значений; следовательно, это исключает влияние обратных реакций на кинетику.

2 В диапазоне низкой степени превращения селективность по изобутену увеличивается, выравниваясь при более высоких значениях степени превращения, а затем незначительно уменьшается из-за вторичных реакций крекинга изобутена. Такое поведение связано с уменьшением вклада тепловых реакций, происходящих в реакторе.

3 Оказалось, что среди побочных реакций расщепление С-С связи с получением метана и пропена вносит наибольший вклад. Кроме изобутена обнаружена также высокая концентрация других C_4 -алкенов, которые, согласно термодинамическим расчетам, могут быть

получены в условиях дегидрирования только из н-бутана, полученного изомеризацией изобутана.

4 Для сравнения катализатор с аналогичным содержанием оксида хрома исследован в тех же условиях, что алюмогаллиевый. Он характеризуется высокой скоростью реакции и меньшей кажущейся энергией активации. В то же время основные риски и проблемы, связанные с нанесением оксида хрома, а именно наличие канцерогенного Cr^{6+} и быстрая дезактивация катализатора, не могут быть смягчены с помощью внесения оксида галлия. Совместное нанесение оксидов галлия и хрома одинакового содержания не приводит к увеличению каталитической активности, которая остается на уровне одиночно нанесенного оксида хрома.

5 Разбавление изобутана гелием позволило определить кажущийся порядок реакции по отношению к изобутану, который оказался одинаковым для алюмогаллиевого и алюмохромового катализаторов.

4.2 Кинетическое моделирование

4.2.1 Формальная кинетика

Как уже упоминалось, отклонения в наблюдаемой скорости превращения изобутана при времени пребывания $\sim 0,03$ с указывают на значительный вклад некаталитических реакций в кажущиеся кинетические параметры (r , k , n), которые подробно обсуждались в предыдущем разделе. Таким образом, если исключить экспериментальные данные, полученные при времени пребывания 0,031–0,033 с, то уравнение для скорости превращения изобутана (моль/(мин·г)) при температурах 520–565 °С и времени пребывания 0,058–0,300 с может быть выражено как:

$$-r_{\text{изо}C_4H_{10}} = k_{\text{изо}C_4H_{10}} \cdot P_{\text{изо}C_4H_{10}}^n, \quad (35)$$

где $k_{\text{изо}C_4H_{10}}$ – константа скорости превращения изобутана (моль/(мин·г·атмⁿ)), которая равна:

$$k_{\text{изо}C_4H_{10}} = 6,9706 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{-E_{A,\text{каж}}^{\text{набл}}}{RT}}, \quad (36)$$

где T – температура, К.

Феноменологическое выражение для температурной зависимости порядка реакции следующее:

$$n = 1799,2847 \cdot e^{-7327,8912/T} + 0,5252, \quad (37)$$

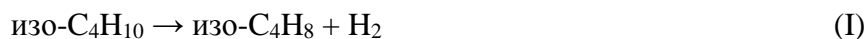
Данные уравнения также применимы для температур выше 565 °С, но для времени пребывания более 0,123 с.

4.2.2 Выбор реакций для моделирования

Продукты превращения изобутана включают в себя широкий спектр легких и тяжелых углеводородов. В дополнение к основным реакциям дегидрирования и термического крекинга могут протекать последовательная димеризация, полимеризация и ароматизация, которые в конечном итоге приводят к коксотложению. Основной целью моделирования является разработка математической модели с небольшим числом реакций и статистически хорошо определяемыми кинетическими параметрами, чтобы адекватно описать существенные особенности кинетики процесса.

На основании экспериментальных данных по дегидрированию изобутана на алюмогаллиевом катализаторе, приведенных в разделе 4.1.1.1, был выбран ряд реакций (I–IV), исключая обратимые реакции.

Реакции дегидрирования (I) и деметилирования (II) изобутана явно доминируют в этом процессе. Дальнейшие вторичные реакции пропена, приводящие к небольшому избытку метана, не принимаются во внимание.



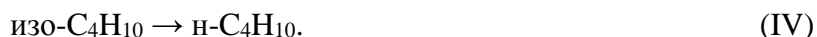
Поскольку влияние кокса на общий баланс массы составляет менее 1%, реакции с его образованием не учитываются.

Сырье, использованное в экспериментах, содержало н-бутан, который мог привести к образованию нормальных бутенов. Следовательно, включение следующего уравнения в кинетический анализ также необходимо:



где C_4H_8 – смесь 1-бутена, цис- и транс-2-бутенов.

Кроме того, следует рассмотреть дополнительный маршрут получения 1- и 2-бутенов, поскольку их содержание на выходе больше, чем можно было бы получить из прореагировавшего н-бутана. В предыдущем разделе (4.1.1.1) показано, что при высоких температурах, как при дегидрировании (800–900 К), изобутан способен изомеризоваться в н-бутан. В результате имеем еще одно уравнение:

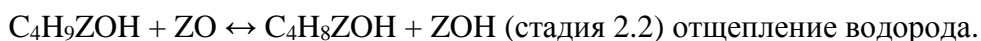


Реакции, приводящие к образованию пропана и C_5 не рассматриваются, т.к. их вклад в общее превращение изобутана незначителен (менее 1%).

Таким образом, учитывая все вышеупомянутые реакции, в кинетическое моделирование включены следующие основные компоненты: 1) $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$; 2) $\text{н-C}_4\text{H}_{10}$; 3) $\text{изо-C}_4\text{H}_8$; 4) C_4H_8 ; 5) C_3H_6 ; 6) CH_4 .

4.2.3 Механизм

Как уже отмечалось, для описания реакций гидрирования алкенов и дегидрирования алканов наиболее часто используется механизм Хориути-Поляни. Однако в данной работе используется немного другой механизм, который предложен в работе [74] для дегидрирования н-бутана на нанесенном оксиднохромовом катализаторе. Основное отличие этого механизма состоит в том, что диссоциативная адсорбция алкана в нем рассматривается посредством следующих двух стадий (где ZO – это активный центр, в котором Z = металл, O = кислород):



Другие механизмы не рассматриваются в этой работе, поскольку в [75] показано, что механизм поверхностной реакции на Me-O соответствует кинетической модели дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе, точно так же, как механизм диссоциативной адсорбции алкана, предложенный для платиносодержащих катализаторов.

Для реакции изомеризации в общем случае может быть рассмотрен и бимолекулярный механизм из-за образования C₅-углеводородов, получающихся при крекинге C₈ до C₅ и C₃ [268, 269]. Тем не менее, при моделировании, выполненном в настоящей работе, учитывается только мономолекулярный механизм (Таблица 27, стадии 1, 9, 12), поскольку количество C₅ алканов незначительно.

4.2.4 Уравнения скорости реакции

Для детального анализа кинетики и вывода кинетических уравнений в Таблице 27 рассмотрен набор элементарных реакций. Линейные комбинации элементарных стадий, умноженных на соответствующие стехиометрические числа (или числа Хориути), сгруппированы в маршруты реакций. Стехиометрические числа выбраны таким образом, чтобы в общих химических уравнениях для каждого маршрута не было свободных и занятых центров (ZO).

Маршруты реакций различаются, и невозможно получить один маршрут путем умножения другого маршрута на стехиометрическое число. Число независимых маршрутов (P) определяется с помощью выражения, предложенного Хориути и детально рассмотренного Темкиным [270], которое связывает число маршрутов (N) с числом элементарных стадий (S), балансовых уравнений (W) и числом независимых промежуточных веществ (I), включая свободные центры ($P = S + W - I = 12 + 1 - 9$). Уравнение баланса в текущем случае соответствует общему покрытию, равному единице.

Таблица 27 – Механизм процесса дегидрирования изобутана на алюмогаллиевом катализаторе, включающий четыре маршрута

Стадия	Маршрут			
	N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	N ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾
1) $\text{изоC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	1	0	0	1
2) $\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH} + \text{ZO} \rightarrow \text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH} + \text{ZOH}$	1	0	0	0
3) $\text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH} \equiv \text{изоC}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{ZOH}$	1	0	0	0
4) $2\text{ZOH} \equiv \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{ZO}$	1	0	1	0
5) $\text{изоC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3$	0	1	0	0
6) $\text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3 + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3 + \text{ZOH}$	0	1	0	0
7) $\text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3 \equiv \text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + \text{ZOCH}_3$	0	1	0	0
8) $\text{ZOCH}_3 + \text{ZOH} \equiv \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{ZO}$	0	1	0	0
9) $\text{нC}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + \text{ZO} \equiv \text{C}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	0	0	1	-1
10) $\text{нC}_4\text{H}_9\text{ZOH} + \text{ZO} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH} + \text{ZOH}$	0	0	1	0
11) $\text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH} \equiv \text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{ZOH}$	0	0	1	0
12) $\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{ZOH}$	0	0	0	1
Примечание – N ⁽¹⁾ : $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$; N ⁽²⁾ : $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$; N ⁽³⁾ : $\text{н-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$; N ⁽⁴⁾ : $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{н-C}_4\text{H}_{10}$				

Концентрации адсорбированных интермедиатов выражаются через покрытия поверхности (θ_{ZO_i}) в предположении идеальной поверхности по Ленгмюру [271]. Квазиравновесное приближение, принятое для адсорбции и десорбции реагентов, приводит к следующим уравнениям:

$$\theta_{\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} = K_1 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} \theta_{\text{ZO}}, \quad (38)$$

$$\theta_{\text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH}} = P_{\text{изоC}_4\text{H}_8} \theta_{\text{ZOH}} / K_3, \quad (39)$$

$$\theta_{\text{ZOH}} = \theta_{\text{ZO}} \sqrt{P_{\text{H}_2} / K_4}, \quad (40)$$

$$\theta_{\text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3} = K_5 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} \theta_{\text{ZO}}, \quad (41)$$

$$\theta_{\text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3} = P_{\text{C}_3\text{H}_6} \theta_{\text{ZOCH}_3} / K_7, \quad (42)$$

$$\theta_{\text{ZOCH}_3} = \theta_{\text{ZO}}^2 P_{\text{CH}_4} / \theta_{\text{ZOH}} K_8, \quad (43)$$

$$\theta_{\text{нC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} = K_9 P_{\text{нC}_4\text{H}_{10}} \theta_{\text{ZO}}, \quad (44)$$

$$\theta_{\text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH}} = P_{\text{C}_4\text{H}_8} \theta_{\text{ZOH}} / K_{11}, \quad (45)$$

где K_i и т.д. – константы адсорбции соответствующих стадий; $P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}}$ и т.д. – парциальное давление изобутана и соответствующих реагентов и продуктов.

Долю свободных центров (θ_{ZO}) можно определить из балансового уравнения:

$$\theta_{ZO} + \theta_{\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} + \theta_{\text{изоC}_4\text{H}_8\text{ZOH}} + \theta_{\text{ZOH}} + \theta_{\text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3} + \theta_{\text{C}_3\text{H}_6\text{ZOCH}_3} + \theta_{\text{ZOCH}_3} + \theta_{\text{nC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} + \theta_{\text{C}_4\text{H}_8\text{ZOH}} = 1, \quad (46)$$

$$\text{или } \theta_{ZO} = 1/D, \quad (47)$$

где

$$D = 1 + P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}}(K_1 + K_5) + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_4}} \left(\frac{P_{\text{изоC}_4\text{H}_8}}{K_3} + \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6} P_{\text{C}_4\text{H}_4} K_4 K_7}{P_{\text{H}_2} K_8} + \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8}}{K_{11}} \right) + K_9 P_{\text{nC}_4\text{H}_{10}}, \quad (48)$$

Если предположить, что стадии разрыва связи С-Н в каждом маршруте являются медленными, в то время как другие стадии квазиравновесны, получаются следующие уравнения скорости для каждого из маршрутов:

$$r^{(I)} = r_2 = k_2^+ \theta_{\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} \theta_{ZO} = k_2^+ K_1 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} / D^2, \quad (49)$$

$$r^{(II)} = r_6 = k_6^+ \theta_{\text{C}_3\text{H}_7\text{ZOCH}_3} \theta_{ZO} = k_6^+ K_5 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} / D^2, \quad (50)$$

$$r^{(III)} = r_{10} = k_{10}^+ \theta_{\text{nC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} \theta_{ZO} = k_{10}^+ K_9 P_{\text{nC}_4\text{H}_{10}} / D^2, \quad (51)$$

$$r^{(IV)} = r_{12} = k_{12}^+ \theta_{\text{изоC}_4\text{H}_9\text{ZOH}} = k_{12}^+ K_1 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} / D, \quad (52)$$

где k_2^+ и т.д. – константы скорости для соответствующих стадий.

4.2.5 Подбор параметров

Первоначальная оценка параметров показала, что несколькими параметрами в знаменателе D из уравнения (48) можно пренебречь, что приводит к следующему выражению:

$$D = 1 + K_1 P_{\text{изоC}_4\text{H}_{10}} + K_9 P_{\text{nC}_4\text{H}_{10}}. \quad (53)$$

Для сравнения кинетической модели с экспериментальными данными был проведен нелинейный регрессионный анализ с использованием модели реактора идеального вытеснения. Наблюдаемыми переменными являются концентрации изо-С₄Н₁₀, н-С₄Н₁₀, изо-С₄Н₈, С₄Н₈, С₃Н₆, СН₄, измеренные на входе и выходе из реактора. Поэтому в расчетах вместо часто используемых парциальных давлений компонентов использованы их мол. % в соответствии с законом действующих масс.

Температурные зависимости констант скорости в модели выражены в виде:

$$k_i^+ = \bar{A}_i \cdot e^{\left(\frac{-E_{A,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}}\right)\right)}, \quad (54)$$

$$\bar{A}_i = A_0 \cdot e^{\frac{-E_{A,i}}{R \cdot \bar{T}}}, \quad (55)$$

где \bar{T} – средняя температура приведенных экспериментов (550 °С).

Степень описания, которая определяется из уравнения:

$$R^2 = \left(1 - \frac{(|c_{\text{экс.}} - c_{\text{расч.}}|)^2}{(|c_{\text{экс.}} - \bar{c}_{\text{расч.}}|)^2} \right) \cdot 100\%, \quad (56)$$

имеет высокую точность (99,95%), где $\bar{c}_{\text{расч.}}$ – среднее расчетное значение для всех данных.

Значения параметров и погрешности их расчета представлены в Таблице 28.

Таблица 28 – Значения расчетных параметров и погрешностей

Расчетный параметр	Значение \pm погрешность	Относительная погрешность (%)
$k_2^+ K_1$ (моль/(мин·г))	$0,251 \cdot 10^{-6} \pm 0,661 \cdot 10^{-8}$	2,6
$k_6^+ K_5$ (моль/(мин·г))	$0,172 \cdot 10^{-7} \pm 0,180 \cdot 10^{-8}$	10,4
$k_{10}^+ K_9$ (моль/(мин·г))	$0,672 \cdot 10^{-5} \pm 0,175 \cdot 10^{-6}$	2,6
$k_{12}^+ K_1$ (моль/(мин·г))	$0,827 \cdot 10^{-8} \pm 0,177 \cdot 10^{-9}$	2,1
E_2 (Дж/моль)	$0,195 \cdot 10^6 \pm 0,233 \cdot 10^4$	1,2
E_6 (Дж/моль)	$0,300 \cdot 10^6 \pm 0,217 \cdot 10^5$	7,2
E_{10} (Дж/моль)	$0,131 \cdot 10^6 \pm 0,276 \cdot 10^4$	2,1
E_{12} (Дж/моль)	$0,157 \cdot 10^6 \pm 0,328 \cdot 10^4$	2,1
K_1 ((мол. %)⁻¹)	$0,597 \cdot 10^{-6} \pm 0,224 \cdot 10^{-6}$	37,6
K_9 ((мол. %)⁻¹)	$0,237 \cdot 10^1 \pm 0,577 \cdot 10^0$	24,3

В предлагаемой кинетической модели, расчетные концентрации реагента и основных продуктов хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рисунки 54, 55), при этом параметры также очень хорошо определены статистически.

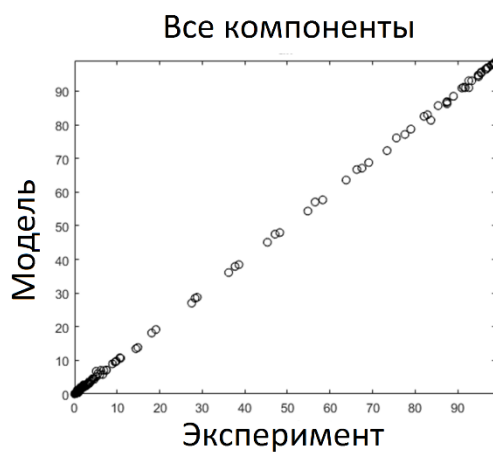


Рисунок 54 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных для всех компонентов (в мол. %)

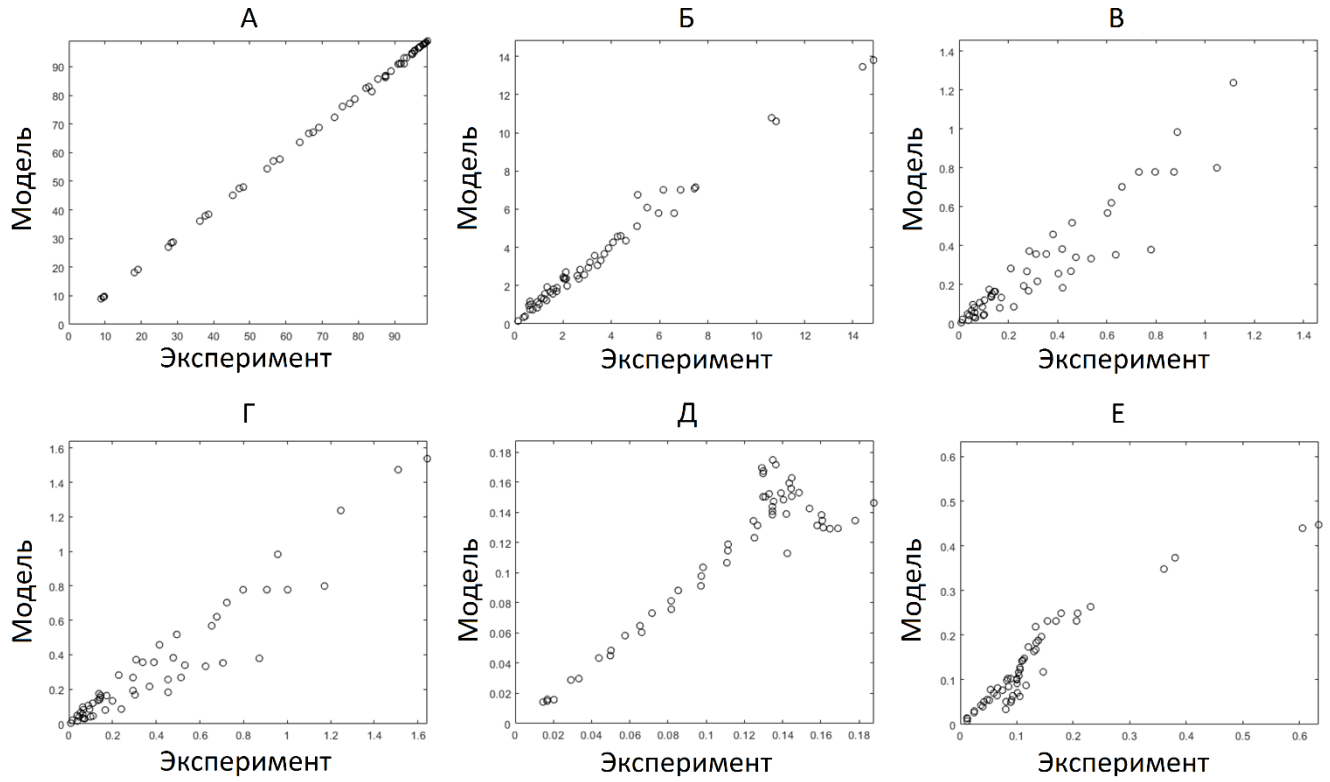


Рисунок 55 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных (в мол. %) для изо- C_4H_{10} (А), изо- C_4H_8 (Б), C_3H_6 (В), CH_4 (Г), $n-C_4H_{10}$ (Д), C_4H_8 (Е)

Результаты анализа методом Монте-Карло с цепями Маркова (МСМС), представленные на Рисунке 56, указывают на наличие потенциальной корреляции между параметрами.

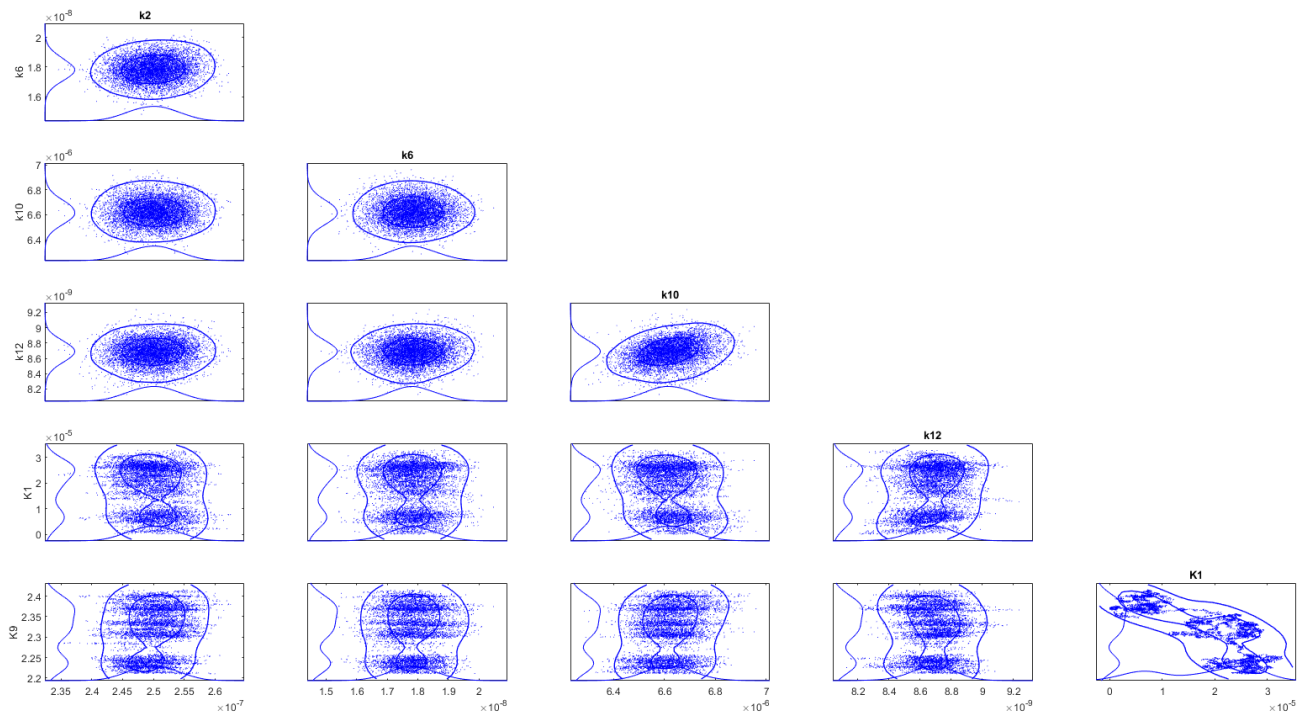


Рисунок 56 – Корреляционная матрица параметров с использованием метода МСМС

Результаты оценки параметров, описанные на контурных графиках, относятся к параметрам, которые, в целом, могут компенсировать друг друга. В частности, удлиненные контурные графики указывают на некоторую корреляцию между параметрами, особенно для k_{12} , и соответствующей энергией активации (Рисунок 57).

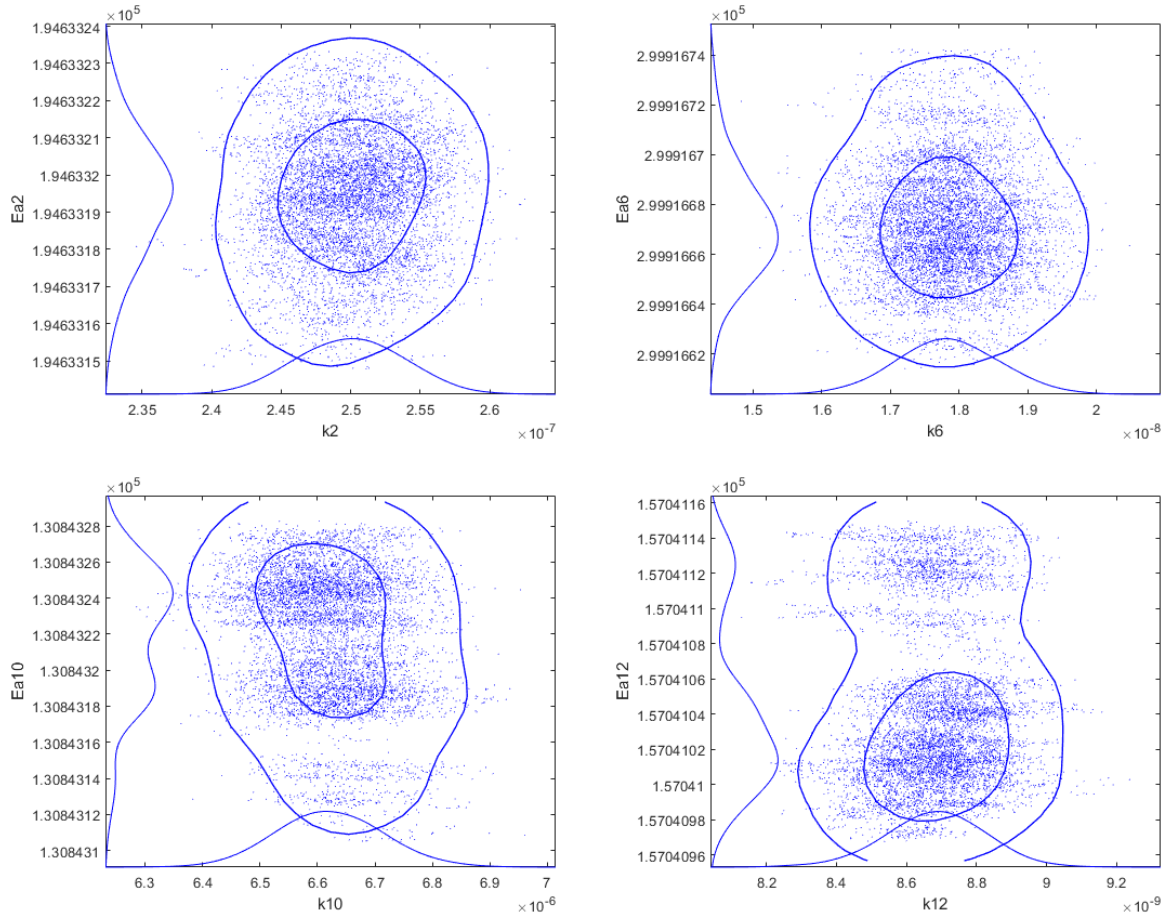


Рисунок 57 – Корреляция между k_i (константа скорости, умноженная на константу адсорбции) и соответствующими энергиями активации

4.2.6 Анализ энергии активации

Общее выражение для энергии активации хорошо известно [272, 273]:

$$E_{A, \text{каж}}^{\text{расч}} = -R \cdot \frac{\partial \ln r}{\partial \frac{1}{T}}. \quad (57)$$

Из Таблицы 27 следует, что изобутан расходуется по маршрутам $N^{(1)}$: изо- $C_4H_{10} \rightarrow$ изо- $C_4H_8 + H_2$; $N^{(2)}$: изо- $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$; $N^{(4)}$: изо- $C_4H_{10} \rightarrow$ н- C_4H_{10} . Таким образом, общая скорость расхода изобутана представляет собой сумму скоростей по этим маршрутам:

$$r = r^{(I)} + r^{(II)} + r^{(IV)}, \quad (58)$$

что позволяет записать уравнение скорости через лимитирующие стадии этих маршрутов:

$$r = r_2 + r_6 + r_{12}, \quad (59)$$

В результате получается, что по уравнению:

$$E_{A, \text{каж}}^{\text{расч}} = -R \cdot \frac{\partial \ln(r_2 + r_6 + r_{12})}{\partial \frac{1}{T}}, \quad (60)$$

значение расчетной кажущейся энергии активации равно 200 кДж/моль, а это близко к значению, полученному графически ($E_{A, \text{каж}}^{\text{набл}} = 191$ кДж/моль).

Расчетные значения кажущейся энергии активации для дегидрирования изобутана и н-бутана, а также для изомеризации изобутана намного меньше (195, 131 и 157 кДж/моль, соответственно), чем для реакции крекинга (II), которая протекает с образованием метана и пропена (300 кДж/моль). Это свидетельствует об эффективном использовании Al-Ga катализатора для получения C₄-алкенов.

Согласно литературным данным [274], значения кажущейся энергии активации для термического крекинга изобутана, полученные в отсутствие катализатора при 575–580 °С, находятся в диапазоне от 226 до 193 кДж/моль. В данной работе значения кажущейся энергии активации для крекинга изобутана в присутствии алюмогаллиевого катализатора до пропена и метана составляют от 278 до 322 кДж/моль, соответственно.

Таким образом, хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных для мольных концентраций основных компонентов и степени превращения изо-C₄H₁₀, представленных на Рисунке 58, обуславливает применение данной кинетической модели для прогнозирования скоростей образования основных продуктов в зависимости от условий эксплуатации Al-Ga катализатора (температуры процесса, времени контакта и парциального давления изобутана).

Модель описывает экспериментальные данные с высокой точностью, за исключением зависимости селективности продуктов от степени превращения изобутана в области малых значений степени превращения, что связано с более высокой чувствительностью селективности по сравнению со скоростями к механизму реакций. На основании имеющихся экспериментальных данных, в дальнейшем возможно дополнить предложенную модель путем включения ингибирования алкенами.

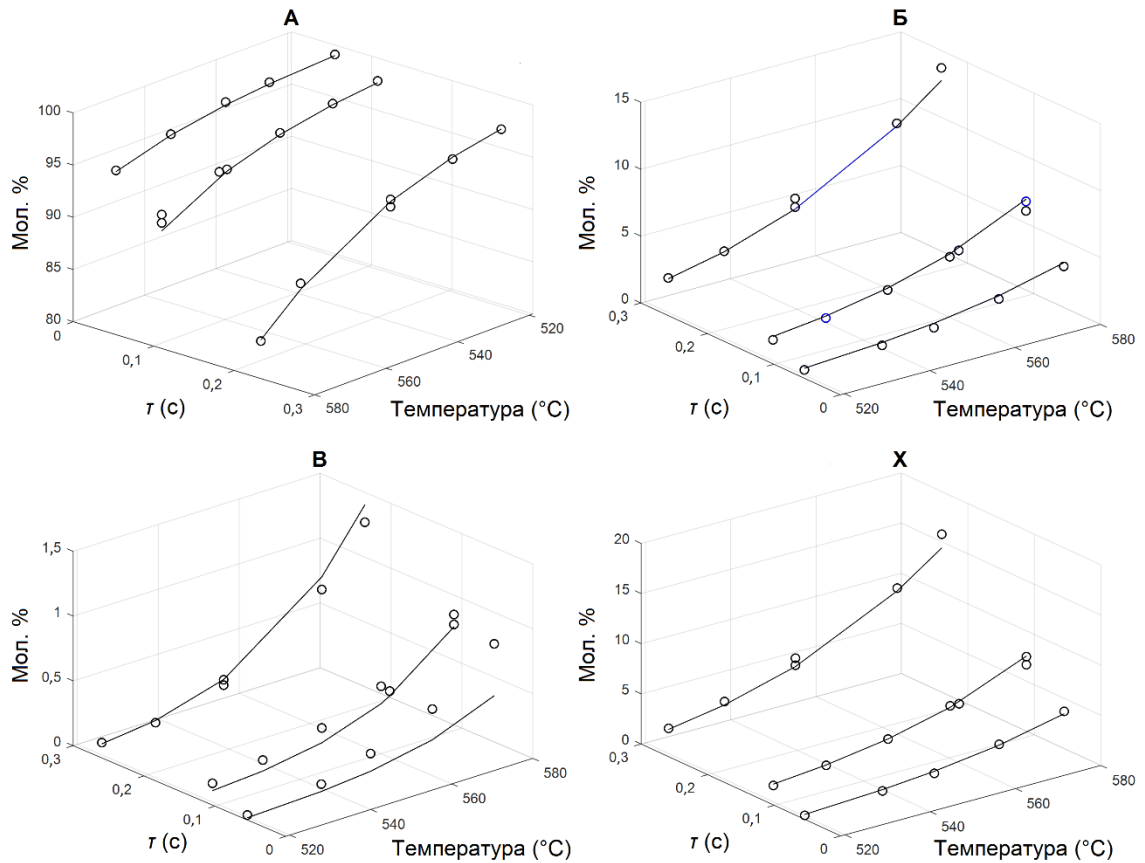


Рисунок 58 – Соответствие расчетных и экспериментальных значений концентраций для реагентов и продуктов в мол. % (А – изо-С₄Н₁₀, Б – изо-С₄Н₈, В – С₃Н₆) и степени превращения (X) изо-С₄Н₈ как функций температуры и времени пребывания (τ)

4.2.7 Заключение по разделу

Модель дегидрирования изобутана и сопутствующих реакции на алюмогаллиевом катализаторе разработана с использованием нелинейной аппроксимации данных. Она основывается на поверхностных реакциях с использованием теории стационарности сложных реакций с учетом нескольких путей реакций, протекающих на идеальной поверхности, т.е. в предположении, что все адсорбционные центры идентичны и взаимодействиями между ними можно пренебречь. Степень описания ($R^2 = 99,95\%$) подтверждает способность модели описывать кинетические данные, а также дает статистически достоверные значения параметров.

ВЫВОДЫ

1 Проведено детальное исследование физико-химических свойств и фазового состава продуктов термоактивации (ТА) гиббсита – исходного носителя для нанесенных Al-Ga катализаторов дегидрирования изобутана. Установлено, что свойства и морфология продуктов ТА гиббсита зависят от технологии получения гиббсита. Наибольшее количество химически активной аморфной фазы образуется при ТА гиббсита, полученного методом спекания из нефелинового сырья. ТА гиббсита, полученного из бокситов по методу Байера, приводит к преимущественному образованию дисперсной χ -фазы Al_2O_3 .

2 Наибольший выход байерита достигается на продукте ТА гиббсита, полученного методом спекания нефелинового сырья. Показано, что регидратация продукта ТА гиббсита, полученного по методу Байера, протекает менее эффективно.

3 Поверхность прокаленных продуктов ТА гиббсита покрыта прочно связанными ОН-группами. По этой причине количество адсорбированного аммиака при изучении кислотных свойств носителя методом термопрограммируемой десорбции зависит от выбранной температуры предварительной обработки образца перед анализом.

4 Каталитическая активность Al-Ga систем и селективность образования изобутена в реакторе с кипящим слоем сохраняется на протяжении по меньшей мере 60 циклов дегидрирования–регенерации. В режиме непрерывного дегидрирования изобутана активность Al-Ga катализаторов практически не меняется на протяжении 5 часов.

5 Впервые показано, что совместное нанесение Ga_2O_3 и CrO_x не приводит к аддитивному эффекту. В присутствии оксида хрома происходит подавление активности Ga_2O_3 .

6 Исследован вклад термических реакций в суммарную скорость превращения изобутана. Показано, что наблюдаемая скорость превращения изобутана не является аддитивной величиной термической и каталитической составляющих скорости реакции.

7 Исследованы кинетические закономерности дегидрирования изобутана в присутствии Al-Ga системы. Предложены схема механизма и кинетическая модель реакции с учетом вклада сопутствующих процессов. Хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями концентраций продуктов реакции позволяет использовать данную модель для прогнозирования скоростей образования основных продуктов в зависимости от условий эксплуатации катализатора (температуры процесса, времени контакта и парциального давления изобутана).

8 Алюмогаллиевые системы с микродобавками платины и калия, являются активными, селективными и устойчивыми в условиях реакции катализаторами, что, по-видимому, объясняется синергетическим эффектом действия активных компонентов. Данные системы

могут применяться в качестве альтернативы существующим катализаторам дегидрирования алканов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит научного руководителя, к.х.н. Пахомова Николая Александровича за отзывчивость, терпение и лояльность. Особую благодарность автор выражает профессору, д.х.н. Мурзину Дмитрию Юрьевичу за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку при выполнении настоящего исследования.

Автор приносит благодарность всему коллективу кафедры общей химической технологии и катализа СПбГТИ(ТУ), в частности: заведующему, к.т.н. Постнову Аркадию Юрьевичу за помощь и участие в судьбе при поступлении в аспирантуру; доценту, к.т.н. Мальцевой Наталье Васильевне за ценные рекомендации, отзывчивость и поддержку; доценту, к.т.н. Гуськовой Наталье Владимировне за обучение работе на дериватографе; инженеру Вишневской Татьяне Алексеевне за помощь в проведении лабораторных исследований, а также за подаренный опыт и жизненные уроки; инженеру Галкиной Галине Александровне за проведение измерений удельной поверхности; аспиранту Омарову Шамилю Омаровичу за полезные советы, плодотворный научный диалог и проведение рентгенофазового анализа.

Автор благодарит сотрудников лаборатории «Каталитические технологии» СПбГТИ(ТУ): доцента, к.т.н. Сладковского Дмитрия Андреевича за помощь в сборке установки дегидрирования, обучение хроматографии и выполнение испытаний по крекингу; к.ф.н. Федорова Сергея Петровича за проведение исследований пористости; а также к.х.н. Зайцеву Надежду Александровну из Института катализа СО РАН за помощь в проведении испытаний каталитической активности и к.т.н. Парфенову Людмилу Валентиновну из Санкт-Петербургского Горного Университета за беседу и консультации.

Автор поблагодарит также своих родителей, брата и учителя химии Пономареву Елену Евстафьевну за понимание и поддержку.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ам	аморфная фаза (гидроксиоксид алюминия)
Ба	байерит
Бе	бемит
БКЦ	Бренстедовские кислотные центры
Гб	гиббсит
ДТА	дифференциально-термический анализ
ИКС	инфракрасная спектроскопия
Кип.	кипящий
Мас.	массовый
Мол.	мольный
ЛКЦ	Льюисовские кислотные центры
МС	масс-спектрометр
н/д	нет данных
н/о	не обнаружено
ОФ	оксидная фаза
Пб	псевдобемит
ППП	потери при прокаливании
РФА	рентгенофазовый анализ
Стац.	стационарный
СГТР	среднегодовой темп роста
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТА	термоактивация
ТГА	термогравиметрический анализ
ТКД	термокондуктометрический детектор
ТПВ	температурно-программируемое восстановление
ТФП	теория функционала плотности
ТХА	термохимическая активация
Х.а.	химическая анализ
ЦТА	центробежная термоактивация
ШФЛУ	широкая фракция легких углеводов
<i>Латинские буквы</i>	
<i>A</i>	показатель химической активности (%)
<i>C_{расч.}</i>	концентрация компонента, рассчитанная моделью

$\bar{C}_{\text{расч.}}$	среднее значение концентраций для всех компонентов
$C_{\text{эксп.}}$	концентрация компонента, полученная из эксперимента
$C_{i,\text{вх/вых}}$	концентрация компонента на входе/выходе из реактора
$d_{\text{пор}}$	средний диаметр пор (нм)
D	знаменатель
EDX	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (от англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
$E_{A,\text{каж}}^{\text{набл}}$	наблюдаемое (экспериментальное) значение кажущейся энергии активации (кДж/моль)
$E_{A,\text{каж}}^{\text{расч}}$	расчетное значение кажущейся энергии активации (кДж/моль)
k_i	константа скорости, умноженная на константу адсорбции (моль/(мин·г))
k_n^+	константа скорости прямой реакции n -ой стадии (моль·(мол.%) / (мин·г))
$k_{\text{изо}C_4H_{10}}$	константа скорости превращения изобутана (моль/(мин·г·атм ⁿ))
K_i	константа адсорбции соответствующей стадии ((мол.%) ⁻¹)
n	порядок реакции
N_i	мольный поток компонента (моль/мин)
P_i	парциальное давление компонента (атм)
r_n	скорость реакции n -ой стадии (моль/(мин·г))
$r^{\text{набл}}$	наблюдаемая скорость реакции (моль/мин)
$r^{\text{терм}}$	термическая (некаталитическая) скорость реакции (моль/(мин·л))
$(r^{\text{кат}})'$	каталитическая скорость реакции (моль/(мин·г))
r_i	скорость превращения i -го компонента (моль/(мин·г))
R^2	степень описания (%)
S	селективность
$S_{\text{уд.}}$	удельная площадь поверхности (м ² /г)
$T_{\text{прок.}}$	температура прокаливания
T_p	температура регидратации
X	степень превращения
Y	выход целевого продукта
Z	активный центр на поверхности (металл)
ZO	вакантный центр (металл с кислородом)
<i>Греческие буквы</i>	
θ_{ZO}	доля вакантных центров
θ_{ZO_i}	покрытие поверхности

$\sum V_{пор}$	суммарный объем пор (см ³ /г)
τ	время пребывания
τ_p	время регидратации

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Natural gas liquids: The unknown hydrocarbons [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://www.everycrsreport.com/files/20181026_R45398_4689ed62d838a75154157954d35550a07aab3b11.pdf (дата обращения: 02.04.2020).
- 2 Argus propylene annual 2017 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.argusmedia.com/-/media/Files/sample-reports/argus-propylene-annual-2017-brochure-full-toc.ashx?la=en&hash=9236511FA108812D928B12C30B20B55DA897D35F> (дата обращения: 02.04.2020).
- 3 Overview: Global isobutene market 2018–2022 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://www.researchandmarkets.com/research/ssd3sl/global_isobutene?w=5 (дата обращения: 02.04.2020).
- 4 REACH Annex XIV: REACH Authorization List 2018 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://www.chemsafetypro.com/Topics/EU/REACH_annex_xiv_REACH_authorization_list.html (дата обращения: 02.04.2020).
- 5 Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons: II. Role of gallium species in propane transformation on GaHZSM5 catalysts / N. S. Gнеп [et al.] // Appl. Catal. – 1988. – V. 43. – P. 155–166.
- 6 Пат. 4056575 США, С 07 С 3/04. Chemical process making aromatic hydrocarbons over gallium catalyst / Gregory R., Kolombos A. J. ; заявитель и патентообладатель The British Petroleum Company Limited. – № 704166 ; заявл. 12.07.76 ; опубл. 01.11.1977. – 5 с.
- 7 Ethylene uses and market data [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/05/9075777/ethylene-uses-and-market-data/> (дата обращения: 02.04.2020).
- 8 Market study: Propylene (2nd edition) [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://www.ceresana.com/upload/Marktstudien/brochueren/Ceresana_Brochure_Market-Study_Propylene_2.pdf (дата обращения: 02.04.2020).
- 9 Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides / J. J. H. V. Sattler [et al.] // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 10613–10653.
- 10 Пахомов, Н. А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования / Н. А. Пахомов // Промышленный катализ в лекциях. – 2006. – № 6. – С. 53–98.
- 11 The FCC unit as a propylene source [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.digitalrefining.com/article/1000312#.XoYjjupzTX6> (дата обращения: 02.04.2020).
- 12 Olefins [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.mcdermott.com/What-We-Do/Technology/Lummus/Petrochemicals/Olefins> (дата обращения: 02.04.2020).

- 13 Olefins [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [https://www.uop.com/ processing-solutions/ petrochemicals/olefins/](https://www.uop.com/processing-solutions/petrochemicals/olefins/) (дата обращения: 02.04.2020).
- 14 Successful startup of world's largest dehydrogenation plant using catofin-catalyst technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [https:// www.chemengonline.com/successful-startup-of-worlds-largest-dehydrogenation-plant-using-catofin-catalyst-technology/](https://www.chemengonline.com/successful-startup-of-worlds-largest-dehydrogenation-plant-using-catofin-catalyst-technology/) (дата обращения: 02.04.2020).
- 15 Jiangsu Jiarui Chemical to produce on-purpose propylene using Honeywell's Oleflex™ technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [https:// www.prnewswire.com/news-releases/jiangsu-jiarui-chemical-to-produce-on-purpose-propylene-using-honeywells-oleflex-technology-300683578.html](https://www.prnewswire.com/news-releases/jiangsu-jiarui-chemical-to-produce-on-purpose-propylene-using-honeywells-oleflex-technology-300683578.html) (дата обращения: 02.04.2020).
- 16 Пат. 6362385 В1 США, С 07 С 5/333, С 07 С 5/373; С 07 С 5/327. Process for obtaining light olefins by the dehydrogenation of the corresponding paraffins / Iezzi R. [et al.] ; заявитель и патентообладатель Siamprogetti S.p.A., Оао Nil Yarsintez. – № 09/120884 ; заявл. 23.07.1988 ; опубл. 26.03.2002. – 12 с.
- 17 Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов / Н. Н. Лебедев. – М. : Химия, 1988. – 592 с.
- 18 Chang, E. Process economics program report no. 203 «Alkane dehydrogenation and aromatization» / E. Chang, R. Bolan. – California : Melno Park, 1992. – 300 p.
- 19 Grasselli, R. K. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis / R. K. Grasselli // Catal. Today. – 1999. – V. 49. – P. 141–153.
- 20 Dittmeyer, R. Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium / R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – V. 173. – P. 135–184.
- 21 Ravanchi, M. T. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review / M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari // Desalination. – 2009. – V. 235. – P. 199–244.
- 22 Membrane reactors for hydrogen production processes / ed. by M. Sheintuch [et al.]. – London : Springer-Verlag, 2011. – 235 p.
- 23 Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. // Е. В. Смидович. – 3-е изд, перераб. и доп. – М. : Химия, 1980. – 328 с.
- 24 Willems, P. A. Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. 2. Calculation of activation energies / P. A. Willems, G. F. Froment // Ind. Eng. Chem. Res. – 1988. – V. 27. – P. 1966–1971.
- 25 Olah, G. A. Hydrocarbon Chemistry / G. A. Olah, A. Molnar. – 2nd ed. – NJ : Wiley-VCH, 2003. – 871 p.

- 26 Rahimi, N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh // *Appl. Catal., A*. – 2011. – V. 398. – P. 1–17.
- 27 Sinfelt, J. H. Hydrogenolysis of ethane over supported platinum / J. H. Sinfelt // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – P. 344–346.
- 28 Cortright, R. D. Ethane hydrogenolysis over platinum: Selection and estimation of kinetic parameters / R. D. Cortright, R. M. Watwe, J. A. Dumesic // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 163. – P. 91–103.
- 29 The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals: II. Mechanisms of isomerization of hexanes on platinum catalysts / Y. Barron [et al.] // *J. Catal.* – 1966. – V. 5. – P. 428–445.
- 30 Isomerization and hydrogenolysis of C6 alkanes on Pt/Al₂O₃ catalysts and Pt single-crystal faces / F. Garin [et al.] // *J. Catal.* – 1982. – V. 77. – P. 323–337.
- 31 Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins / M. M. Bhasin [et al.] // *Appl. Catal., A*. – 2001. – V. 221. – P. 397–419.
- 32 Dehydrogenation – The STAR process [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/chemical-plants-and-processes/dehydrogenation-plants/> (дата обращения 02.04.2020).
- 33 Буянов, Р. А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов / Р. А. Буянов, Н. А. Пахомов // *Кинет. катал.* – 2001. – Т. 42. – С. 72–85.
- 34 Макарян, И. А. Промышленные процессы целевого каталитического дегидрирования пропана в пропилен / И. А. Макарян, М. И. Рудакова, В. И. Савченко // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2010. – № 6. – P. 67–81.
- 35 Dehydrogenation of alkanes / K. J. Caspary [et al.] // *Handbook of heterogeneous catalysis* / ed. by G. Ertl [et al.]. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – P. 3206–3229.
- 36 Lower alkanes dehydrogenation: Strategies and reaction routes to corresponding alkenes / O. O. James [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 149. – P. 239–255.
- 37 Пат. 9725380 В2 США, С 07 С 5/333, 5/327, 5/32. Dehydrogenation process with heat generating material / Fridman V., Urbancic M. A. ; заявитель и патентообладатель Clariant Corporation. – № 14/210610 ; заявл. 14.03.2014 ; опубли. 08.08.2017. – 15 с.
- 38 Folger, H. S. Elements of chemical reaction engineering / H. S. Folger. – 4th ed. – Prentice Hall International : New York, 1992. – P. 653–654.
- 39 Отработанные цинк-, хромсодержащие катализаторы синтеза метанола – сырье для получения пигментов / Р. Т. Савелльянова [и др.] // *Лакокрасочные материалы*. – 1997. – № 7. – С. 14–16.

- 40 Антикоррозионные пигменты из отходов производства и эксплуатации хромалюминиевого катализатора / Г. Р. Котельников [и др.] // Лакокрасочные материалы. – 1998. – №6. – С. 8–10.
- 41 Использование хромсодержащего отхода производства в качестве вторичного сырья / В. Д. Шантарин [и др.] // Нефть и газ – 2010. – № 3. – С. 111–117.
- 42 Ishaq, M. Mechanism of butane transformation / M. Ishaq, M. A. Khana, T. Yashima // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2000. – V. 47. – P. 1137–1143.
- 43 Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide / M. A. Atanga [et al.] // Appl. Catal., B. – 2018. – V. 220. – P. 429–445.
- 44 Dehydrogenation of ethane over gallium oxide in the presence of carbon dioxide / K. Nakagawa [et al.] // Chem. Commun. – 1998. – V. 0. – P. 1025–1026.
- 45 Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation and aromatization of ethane over gallium-loaded catalysts / K. Nakagawa [et al.] // Catal. Lett. – 2000. – V. 64. – P. 215–221.
- 46 Michorczyk, P. Dehydrogenation of propane to propene over gallium oxide in the presence of CO₂ / P. Michorczyk, J. Ogonowski // Appl. Catal., A. – 2003. – V. 251. – P. 425–433.
- 47 Coperet, C. C–H bond activation and organometallic intermediates on isolated metal centers on oxide surfaces / C. Coperet // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 656–680.
- 48 Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide / B. Zheng [et al.] // J. Catal. – 2005. – V. 232. – P. 143–151.
- 49 The transformation of n-butane over Ga/SAPO-11: The role of extra-framework gallium species / F. J Machado [et al.] // Appl. Catal., A. – 2002. – V. 226. – P. 241–252.
- 50 Wang, G. Catalytic dehydrogenation of isobutane over a Ga₂O₃/ZnO interface: reaction routes and mechanism / G. Wang, C. Li, H. Shana // Catal. Sci. Technol. – 2016. – V. 6. – P. 3128–3136.
- 51 Bulk binary ZrO₂-based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation / T. Otroshchenko [et al.] // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – P. 8164–8167.
- 52 Catalytic conversion of butane into isobutene over γ -alumina-supported gallium(III) oxides / Y. Takiyama [et al.] // Sekiyu Gakkaishi. – 1997. – V. 40. – P. 199–204.
- 53 Dehydrogenation of n-butane over Pd-Ga/Al₂O₃ catalysts / L. Rodriguez [et al.] // Appl. Catal., A. – 2010. – V. 373. – P. 66–70.
- 54 Жермен, Дж. Каталитические превращения углеводородов / Дж. Жермен. – М. : Мир, 1972. – С. 106.

- 55 Virnovskaia, A. Kinetic and isotopic study of ethane dehydrogenation over a semicommercial Pt,Sn/Mg(Al)O catalyst / A. Virnovskaia, E. Rytter, U. Olsbye // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – P. 7167–7177.
- 56 Zaera, F. Reflection absorption infrared spectroscopy and kinetic studies of the reactivity of ethylene on Pt(111) surfaces / F. Zaera, T. V. W. Janssens, H. Ofner // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 368. – P. 371–376.
- 57 Ethylene hydrogenation on Pt(111) monitored in situ at high pressures using sum frequency generation / P. S. Cremer [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 2942–2949.
- 58 De La Cruz, C. In situ IR spectroscopic study of the adsorption and dehydrogenation of ethene on a platinum-on-silica catalyst between 100 and 294 K / C. De La Cruz, N. Sheppard // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93. – P. 3569–3576.
- 59 In-situ observation of hydrogenation of ethylene on a Pt(111) surface under atmospheric pressure by infrared reflection absorption spectroscopy / T. Ohtani [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 4562–4565.
- 60 Zaera, F. Propylene on Pt(111) I. Characterization of surface species by infra-red spectroscopy / F. Zaera, D. Chrysostomou // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 457. – P. 71–88.
- 61 Density functional study of the chemisorption of C₁, C₂ and C₃ intermediates in propane dissociation on Pt(111) / M.-L. Yang [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 321. – P. 42–49.
- 62 Nykänen, L. Density functional theory study on propane and propene adsorption on Pt(111) and PtSn alloy surfaces / L. Nykänen, K. Honkala // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 9578–9586.
- 63 First-principles calculations of propane dehydrogenation over PtSn Catalysts / M.-L. Yang [et al.] // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 1247–1258.
- 64 Microcalorimetric studies of interactions of ethene, isobutene, and isobutane with silica-supported Pd, Pt, and PtSn / M. A. Natal-Santiago [et al.] // *Catal. Lett.* – 1997. – V. 45. – P. 155–163.
- 65 Microcalorimetric, infrared spectroscopic, and DFT studies of ethylene adsorption on Pt/SiO₂ and Pt–Sn/SiO₂ catalysts / J. Shen [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 3923 – 3934.
- 66 Horiuti, I. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts / I. Horiuti, M. Polanyi // *Trans. Faraday Soc.* – 1934. – V. 30. – P. 1164–1172.
- 67 Cortright, R. D. Kinetic studies of isobutane dehydrogenation and isobutene hydrogenation over Pt/Sn-based catalysts / R. D. Cortright, P. E. Levin, J. A. Dumesic // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – P. 1717–1723.
- 68 Cortright, R. D. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts / R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic // *Catal. Today.* – 2000. – V. 55. – P. 213–223.

- 69 Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/Al₂O₃ catalysts / U. Olsbye [et al.] // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 103. – P. 143–148.
- 70 Kinetics of propane dehydrogenation over Pt–Sn/Al₂O₃ catalyst / Q. Li [et al.] // *Appl. Catal., A.* – 2011. – V. 398. – P. 18–26.
- 71 Subnanometer-sized Pt/Sn alloy cluster catalysts for the dehydrogenation of linear alkanes / A. W. Hauser [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 20727–20734.
- 72 Meriaudeau, P. The role of Ga₂O₃ and proton acidity on the dehydrogenating activity of Ga₂O₃-HZSM-5 catalysts: evidence of a bifunctional mechanism / P. Meriaudeau, C. Naccache // *J. Mol. Catal.* – 1990. – V. 59. – P. L31–L36.
- 73 Chen, K. Kinetic isotopic effects in oxidative dehydrogenation of propane on vanadium oxide catalysts / K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell // *J. Catal.* – 2000. – V. 192. – P. 197–203.
- 74 Carra, S. Kinetics and mechanism in catalytic dehydrogenation of n-butane over chromia-alumina / S. Carra, L. Forni, C. Vintani // *J. Catal.* – 1967. – V. 9. – P. 154–165.
- 75 Airaksinen, S. M. K. Kinetic modeling of dehydrogenation of isobutane on chromia/alumina catalyst / S. M. K. Airaksinen, M. E. Harlin, A. O. I. Krause // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 5619–5626.
- 76 Zwahlen, A. G. Isobutane dehydrogenation kinetics determination in a modified Berty gradientless reactor / A. G. Zwahlen, J. B. Agnew // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1992. – V. 31. – P. 2088–2093.
- 77 Kinetics of the isobutane-isobutene-hydrogen system using tracers / J. Happel [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1973. – V. 12. – P. 263–267.
- 78 Noda, S. A kinetic study of catalytic butane dehydrogenation / S. Noda, R. R. Hudgins, P. L. Silveston // *Can. J. Chem. Eng.* – 1967. – V. 45. – P. 294–299.
- 79 Suzuki, I. Dehydrogenation of propane over chromia-alumina-potassium oxide catalyst / I. Suzuki, Y. Kaneko // *J. Catal.* – 1977. – V. 47. – P. 239–248.
- 80 Periodic density functional theory study of propane dehydrogenation over perfect Ga₂O₃(100) surface / Y. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 20382–20392.
- 81 Catalytic dehydrogenation of ethane over mononuclear Cr(III) surface sites on silica. Part I. C–H activation by σ -bond metathesis / S. Lillehaug [et al.] // *J. Phys. Org. Chem.* – 2004. – V. 17. – P. 990–1006.
- 82 Lillehaug, S. Catalytic dehydrogenation of ethane over mononuclear Cr(III)–silica surface sites. Part 2: C–H activation by oxidative addition / S. Lillehaug, V. R. Jensen, K. J. Børve // *J. Phys. Org. Chem.* – 2006. – V. 19. – P. 25–33.

- 83 Intrinsic kinetics of dehydrogenation of isobutane over $K_2O-CuO-Cr_2O_3/Al_2O_3$ catalyst / G. Sun [et al.] // 5th International Conference on Advanced Engineering Materials and Technology. – 2015. – P. 760–767.
- 84 Propane dehydrogenation over a Cr_2O_3/Al_2O_3 catalyst: transient kinetic modeling of propene and coke formation / J. Gascón [et al.] // Appl. Catal., A. – 2003. – V. 248. – P. 105–116.
- 85 Happel, J. Dehydrogenation of butane and butenes over chrome-alumina catalyst / J. Happel, H. Blanck, T. D. Hamill // Ind. Eng. Chem. Fund. – 1966. – V. 5. – P. 289–294.
- 86 Dehydrogenation of propane–isobutane mixture in a fluidized bed reactor over Cr_2O_3/Al_2O_3 catalyst: Experimental studies and mathematical modelling / N. V. Vernikovskaya [et. al.] // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 176–177. – P. 158–164.
- 87 Morkoç, H. Handbook of nitride semiconductors and devices, Volume 3, GaN-based optical and electronic devices / H. Morkoç. – Weinheim : Wiley-VCH, 2009. – P. 845.
- 88 Properties of gallium arsenide // Cryst. Res. Technol. / ed. by M. R. Brozel, G. E. Stillman. – Berlin : Wiley-VCH, 1996. – P. 581.
- 89 Binet, L. Origin of the blue luminescence of $\beta-Ga_2O_3$ / L. Binet, D. Gourier // J. Phys. Chem. Solids. – 1998. – V. 59. – P. 1241–1249.
- 90 Ginly, D. S. Transparent conducting oxides / D. S. Ginly, C. Bright // Mater. Res. Soc. Bull. – 2000. – V. 25. – P. 15–18.
- 91 Fleischer, M. Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga_2O_3 thin films / M. Fleischer, H. Meixner // Sens. Actuators, B. – 1992. – V. 6. – P. 257–261.
- 92 Pohle, R. In situ infrared emission spectroscopic study of the adsorption of H_2O and hydrogen-containing gases on Ga_2O_3 gas sensors / R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner // Sens. Actuators, B. – 2000. – V. 68. – P. 151–156.
- 93 On the mechanism of hydrogen sensing with SiO_2 modified high temperature Ga_2O_3 sensors / T. Weh [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2001. – V. 78. – P. 202–207.
- 94 Characterization of Ga_2O_3 based MRISiC hydrogen gas sensors / A. Trinchi [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2004. – V. 103. – P. 129–135.
- 95 Патент 4157356 США, C 07 C 15/02; B 01 J 23/08. Process for aromatizing C_3-C_8 hydrocarbon feedstocks using a gallium containing catalyst supported on certain silicas / Bulford S. N., Davies E. E. ; заявитель и патентообладатель The British Petroleum Company Limited. – № 856667 ; заявл. 02.12.1977 ; опубл. 05.06.1979. – 3 с.
- 96 Mowry, J. R. Process makes aromatics from LPG / J. R. Mowry, R. F. Anderson, J. A. Johnson // Oil Gas J. – 1985. – V. 83. – P. 128–131.

- 97 Kikuchi, E. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane on zeolite catalysts in an oxygen-rich atmosphere / E. Kikuchi, K. Yogo // *Catal. Today*. – 1994. – V. 22. – P. 73–86.
- 98 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by sol-gel method as a highly active metal oxide-based catalyst for NO reduction by propene in the presence of oxygen, H_2O and SO_2 / M. Haneda [et al.] // *Chem. Lett.* – 1998. – P. 181–182.
- 99 Li, Y. Selective catalytic reduction of NO with methane on gallium catalysts / Y. Li, J. N. Armor // *J. Catal.* – 1994. – V. 145. – P. 1–9.
- 100 Alumina-supported gallium oxide catalysts for NO selective reduction: Influence of the local structure of surface gallium oxide species on the catalytic activity / K. Shimizu [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 1542–1549.
- 101 Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К. А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1976. – Т. 1. – С. 223–244.
- 102 Галлий / П. И. Федоров // *Химическая энциклопедия*. Том 1 / под ред. И. Л. Кнунянца. – М. : Советская Энциклопедия, 1988. – С. 933–939.
- 103 Состояние и перспективы российского и мирового рынка галлия / Ф. Д. Ларичкин [и др.] // *Известия уральского государственного горного университета*. – 2017. – № 4. – С. 108–217.
- 104 Статистика мировых товарных рынков [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.cmmarket.ru/stat.php?commod=ga&table=gapusgs> (дата обращения 02.04.2020).
- 105 Наумов А. В. О современном состоянии мирового рынка галлия / А. В. Наумов // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. – 2014. – № 2. – С. 59–64.
- 106 Швейцарская компания Glencore выкупила Николаевский глиноземный завод [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.podrobnosti.mk.ua/article/shveycarskaya-kompaniya-glencore-vykupila-nikolaevskiy-glinozemnyy-zavod> (дата обращения 02.04.2020).
- 107 Walawalker, R. Gallium still looks to a glowing future / R. Walawalker // *Metal Bulletin Monthly*. – 1999. – V. 51. – P. 48–49.
- 108 Букин, В. И. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья / В. И. Букин, Е. И. Лысакова, А. М. Резник // *Национальная металлургия*. – 2003. – № 1. – С. 61–65.
- 109 Ершова, Я. Ю. Физико-химические основы экстракции галлия и алюминия из щелочно-карбонатных растворов азотсодержащими экстрагентами фенольного типа : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 / Яна Юрьевна Ершова. – М., 2015. – 132 с.

- 110 Галлий // Энциклопедия по безопасности и гигиене труда : в 4 т. : пер. с англ. / под ред. Д. М. Стеллман ; гл. ред. А. П. Починок. – 4-е изд. – М. : М-во труда и соц. развития, 2001. – Т. 3. – С. 93.
- 111 Zinkevich, M. Thermodynamic assessment of the gallium-oxygen system / M. Zinkevich, F. Aldinger // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 87. – P. 683–691.
- 112 Foster, L. M. Analogies in the gallia and alumina systems – The preparation and properties of some low-alkali gallates / L. M. Foster, H. C. Stumpf // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 1590–95.
- 113 Roy, R. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 719–722.
- 114 Roy, R. Polymorphs of alumina and gallia / R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn // *Ind. Eng. Chem.* – 1953. – V. 45. – P. 819–820.
- 115 Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction / H. Y. Playford [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2013 – V. 19. – P. 2803–2813.
- 116 Li, L. Synthesis and characterization of α -, β -, and γ - Ga_2O_3 prepared from aqueous solutions by controlled precipitation / L. Li, W. Wei, M. Behrens // *Solid State Sci.* – 2012. – V. 14. – P. 971–981.
- 117 Gallium oxide: Properties and applications – A review / S. I. Stepanov [et al.] // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2016. – V. 44. – P. 63–86.
- 118 C rare-earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having corundum structure / C. T. Prewitt [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1969. – V. 8. – P. 1985–1993.
- 119 Remeika, J. P. Growth of alpha- Ga_2O_3 single crystals at 44 kbars / J. P. Remeika, M. Marezio // *Appl. Phys. Lett.* – 1966. – V. 8. – P. 87–88
- 120 Eckert, L. J. Thermal expansion of alpha- Ga_2O_3 / L. J. Eckert, R. C. Bradt // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1973. – V. 56. – P. 229–230.
- 121 Lee, S.-D. Thermal stability of single crystalline alpha gallium oxide films on sapphire substrates / S.-D. Lee, K. Akaiwa, S. Fujita // *Phys. Status Solidi C.* – 2013. – V. 10. – P. 1592–1595.
- 122 Preparation and characterization of mesoporous γ - Ga_2O_3 / C. O. Areán [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – V. 40. – P. 35–42.
- 123 The chemical state of gallium in working alkane dehydrocyclodimerization catalysts. In situ gallium k-edge X-ray absorption spectroscopy / G. D. Meitzner [et al.] // *J. Catal.* – 1993. – V. 140. – P. 209–225.
- 124 Dehydrogenation of propane over a silica-supported gallium oxide catalyst / M. Saito [et al.] // *Catal. Lett.* – 2003. – V. 89. – P. 213–217.

- 125 Роль кристаллической структуры в формировании льюисовской кислотности поверхности оксида галлия / О. О. Паренаго [и др.] // Кинетика и Катализ. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 288–293.
- 126 Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts / M. Chen [et al.] // J. Catal. – 2008. – V. 256. – P. 293–300.
- 127 Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over supported gallium oxide catalysts / B. Xu [et al.] // J. Catal. – 2006. – V. 239. – P. 470–477.
- 128 Enhanced stability of HZSM-5 supported Ga₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation by dealumination / B. Xu [et al.] // Catal. Lett. – 2007. – V. 119. – P. 283–288.
- 129 Dehydrogenation of propane to propylene over Ga₂O₃ supported on mesoporous HZSM-5 in the presence of CO₂ / Y. Xie [et al.] // Chin. J. Chem. – 2010. – V. 28. – P. 1559–1564.
- 130 Ga₂O₃/HZSM-48 for dehydrogenation of propane: Effect of acidity and pore geometry of support / Y. Ren [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2012. – V. 18. – P. 731–736.
- 131 Meriaudeau, P. Transformation of propane over Ga/HZSM-5 catalyst: On the nature of the active sites for the dehydrogenation reaction / P. Meriaudeau, C. Naccache // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1993. – V. 75. – P. 2431–2434.
- 132 Effects of pre-treatment of a silica-supported gallium oxide catalyst with H₂ on its catalytic performance for dehydrogenation of propane / I. Takahara [et al.] // Catal. Lett. – 2004. – V. 96. – P. 29–32.
- 133 Michorczyk, P. Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over oxide-based catalysts / P. Michorczyk, J. Ogonowski // React. Kinet. Catal. Lett. – 2003. – V. 78. – P. 41–47.
- 134 Dehydrogenation of propane over MWW-type zeolites supported gallium oxide / J. Wang [et al.] // Catal. Commun. – 2012. – V. 18. – P. 63–67.
- 135 Catalytic performance of gallium oxide based-catalysts for the propane dehydrogenation reaction: effects of support and loading amount / C.-T. Shao [et al.] // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – P. 4710–4723.
- 136 Dehydrogenation of propane to propene over phosphorus-modified HZSM-5 supported Ga₂O₃ / Y. Ren [et al.] // React. Kinet. Catal. Lett. – 2008. – V. 95. – P. 113–122.
- 137 Ga₂O₃/HSSZ-13 for dehydrogenation of ethane: Effect of pore geometry of support / Y. Cheng [et al.] // Catal. Commun. – V. 71. – P. 42–45.
- 138 Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane / J. J. H. B. Sattler [et al.] // Angew. Chem., Int. Ed. – 2014. – V. 53. – P. 9251–9256.
- 139 Ausavasukhi, A. Tunable activity of [Ga]HZSM-5 with H₂ treatment: Ethane dehydrogenation / A. Ausavasukhi, T. Sooknoi // Catal. Commun. – 2013. – V. 45. – P. 63–68.

- 140 The nature of the isolated gallium active center for propane dehydrogenation on Ga/SiO₂ / V. J. Cybulskis [et al.] // *Catal Lett.* – 2017. – V. 147. – P. 1252–1262.
- 141 The properties and catalytic performance of PtSn/Mg(x-Ga)AlO catalysts for ethane dehydrogenation / S. Fang [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 22836–22844.
- 142 Kinetics of propane dehydrogenation in CO₂ presence over chromium and gallium oxide catalysts based on MCM-41 / A. L. Lapidus [at al.] // *DGMK Tagungsbericht.* – 2012. – P. 181–188.
- 143 Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over flame-made Ga-loaded TiO₂ / R. Koirala [et al.] // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 690–702.
- 144 Calorimetric characterization of surface reactivity of supported Ga₂O₃ catalysts / A. L. Petre [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2001. – V. 64. – P. 253–260.
- 145 Dehydrogenation of ethane to ethylene over a highly efficient Ga₂O₃/HZSM-5 catalyst in the presence of CO₂ / Z. Shen [et al.] // *Appl. Catal., A.* – 2009. – V. 356. – P. 148–153.
- 146 Агафонов, Ю. А. Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ на хром- и галлийоксидных катализаторах / Ю. А. Агафонов, Н. А. Гайдай, А. Л. Лапидус // *Кинет. катал.* – 2018. – Т. 59. – С. 704–714.
- 147 Катализаторы Pd/Ga₂O₃–Al₂O₃ для жидкофазного селективного гидрирования ацетилен в этилен / Т. Н. Афонасенко [и др.] // *Кинет. катал.* – 2016. – Т. 57. – С. 493–500.
- 148 Пат. 7235706 В2 США, С 07 С 5/327, 5/333. Process for preparing light olefins by dehydrogenation of the corresponding paraffins / Iezzi R., Bartolini A., Buonomo F. ; заявитель и патентообладатель Snamprogetti S.p.A., Enitecnologie S.p.A. – № 10/184888 ; заявл. 01.07.2002 ; опубл. 26.06.2007. – 7 с.
- 149 Пат. 8653317 В2 США, С 07 С 5/333. Dehydrogenation process and catalyst / Pierce R. [et al.] ; заявитель и патентообладатель Dow Global Technologies LLC. – № 12/717453 ; заявл. 04.03.2010 ; опубл. 18.02.2014. – 16 с.
- 150 Shaping the future of on-purpose propylene production / M. Pretz [et al.] // *Hydrocarbon Processing.* – 2017. – P. 29–36.
- 151 Highly effective propane dehydrogenation using Ga–Rh supported catalytically active liquid metal solutions / N. Raman [et al.] // *ACS Catal.* – 2019. – V. 9. – P. 9499–9507.
- 152 Пат. 20130178682 США, С 07 С 5/333. Non-oxidative dehydrogenative process / Luo L., Rosenfeld D. C. ; заявитель и патентообладатель Dow Global Technologies LLC. – № 13/814583 ; заявл. 24.08.2011; опубл. 11.07.2013. – 5 с.
- 153 Есмаили, К. Окислительное дегидрирование пропана в пропилен в присутствии оксидных катализаторов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Кавех Есмаили. – М., 2013. – 21 с.

- 154 Catalytic propane dehydrogenation over $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mixed oxides / S. Tan [et al.] // *Appl. Catal., A.* – 2015. – V. 498. – P. 167–175.
- 155 Propane dehydrogenation over $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides / S. Tan [et al.] // *ChemCatChem.* – 2016. – V. 8. – P. 214–221.
- 156 Synthesis and characterization of spinel-type gallia–alumina solid solutions / C. O. Areal [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – V. 631. – P. 2121–2126.
- 157 Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis / L. Mädler [et al.] // *J. Aerosol Sci.* – 2002. – V. 33. – P. 369–389.
- 158 Strobel, R. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials / R. Strobel, S. E. Pratsinis // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 4743–4756.
- 159 Strobel, R. Aerosol flame synthesis of catalysts / R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis // *Adv. Powder Technol.* – 2006. – V. 17. – P. 457–480.
- 160 Rudin, T. Homogeneous iron phosphate nanoparticles by combustion of sprays / T. Rudin, S. E. Pratsinis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V. 51. – P. 7891–7900.
- 161 Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
- 162 Иванова, А. С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотнo-основные свойства / А. С. Иванова // *Промышленный катализ в лекциях.* – 2009. – № 8. – С. 7– 61.
- 163 Пахомов, Н. А. Научные основы приготовления катализаторов / Н. А. Пахомов. – Новосибирск : СО РАН, 2011. – 262 с.
- 164 ЗАО «Промкатализ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.promcatalys.ru/> (дата обращения: 03.04.2020).
- 165 Ангарский завод катализаторов и органического синтеза – предприятие с 65-летним стажем в производстве катализаторов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.kataliz.ru/> (дата обращения: 03.04.2020).
- 166 Технология катализаторов / под. ред. И. П. Мухленова – 3-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1989. – 272 с.
- 167 Стайлз, Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э. Б. Стайлз : пер. с англ. / под ред. А. А. Слинкина. – М. : Химия, 1991. – 240 с.
- 168 PURAL. CATAPAL. High-purity alumina hydrates [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://sasolnorthamerica.com/Images/Interior/products/sasol-inorganics_pural_catapal.pdf (дата обращения 03.04.2020).

169 Пат. 6773690 В1 США, С 01 F 7/00. Boehmitic aluminas, and high-temperature stable and highly porous aluminum oxides in a pure phase which are obtained therefrom / K. Noweck [et al.]; заявитель и патентообладатель SASOL Germany Gmb. – № 09/529484 ; заявл. 05.08.1999; опубл. 10.08.2004. – 7 с.

170 PURALOX/CATALOX. High purity activated aluminas [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.sasoltechdata.com/tds/PURALOX_CATALOX.pdf (дата обращения 03.04.2020).

171 Properties of activated alumina obtained by flash calcination of gibbsite / N. Jovanović [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 1992. – V. 150. – P. 36–41.

172 Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects / V. J. Ingram-Jones [et al.] // J. Mater. Chem. – 1996. – V. 6. – P. 73–79.

173 Пат. 2064435 С1 РФ, МПК⁶ С 01 F 7/44. Способ получения химически активного гидроксида алюминия / Балашов В. А. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Специальное конструкторско-технологическое бюро катализаторов с опытным заводом, Научно-производственное предприятие «Техпродукт». – № 94001144/26 ; заявл. 12.01.1994 ; опубл. 27.07.1996. – 6 с.

174 The kinetics of the partial dehydration of gibbsite to activated alumina in a reactor for pneumatic transport / L. Rožić [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2001. – V. 66. – P. 273–280.

175 Пат. 6962684 В2 США, С 01 F 7/00. Activated alumina formed body and method for producing the same / Kawazu H., Yamanishi O., Suzuki K. ; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Company. – № 10/154813 ; заявл. 28.05.2002 ; опубл. 08.11.2005. – 5 с.

176 The sorption and crystallographic characteristics of alumina activated in a reactor for pneumatic transport / L. Rožić [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. – 2006. – V. 71. – P. 1237–1246.

177 Пат. 2186616 С1 РФ, МПК⁷ В 01 J 8/10, 19/08, 19/18, В 04 В 5/12. Установка и способ термоударной обработки сыпучих материалов / Пинаков В. И. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Конструкторско-технологический институт гидроимпульсной техники СО РАН. – № 2001108157/12 ; заявл. 26.03.2001 ; опубл. 10.08.2002. – 9 с.

178 Пат. 2237019 С1 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/02. Кислородсодержащее гидратированное соединение алюминия и способ его получения / Танашев Ю. Ю. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 2003114546/15; заявл. 15.05.2003 ; опубл. 27.09.2004. – 4 с.

179 Пат. 2264589 РФ, МПК⁷ F 26 В 7/00, 11/12. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / В. С. Лахмостов [и др.] ; заявитель и

патентообладатель Институт Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 2004109970/06 ; заявл. 01.04.2004 ; опубл. 20.11.2005. – 14 с.

180 Physico-chemical properties of TseflarTM-treated gibbsite and its reactivity in the rehydration process under mild conditions / L. A. Isupova [et al.] // Chem. Eng. J. – 2005. – V. 107. – P. 163–169.

181 Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. I. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита / Ю. Ю. Танашев [и др.] // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – С. 161–170.

182 Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration / Z. Jaworska-Galas [et al.] // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28. – P. 2075–2078.

183 Mista, W. Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite / W. Mista, J. Wrzyszczyk // Thermochim. Acta. – 1999. – V. 331. – P. 67–72.

184 А.с. 517564 А СССР, С 01 F 7/30. Способ получения аморфной гидроокиси алюминия / Г. К. Боресков [и др.]. – № 2105643/01 ; заявл. 10.02.1975; опубл. 23.12.1986. – 3 с.

185 Пат. 2131151 С1 РФ, МПК⁶ G 21 F 9/04, В 01 J 8/18. Реактор для каталитического обезвреживания органических отходов, содержащих радионуклиды / З. Р. Исмагилов [и др.] ; Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 97119766/25 ; заявл. 27.11.1997 ; опубл. 27.05.1999. – 4 с.

186 Пат. 4166100 США, С 01 F 7/02. Method of preparing granulated activated alumina / Vorobiev J. K. [et al.]. – № 909977 ; заявл. 26.05.1978 ; опубл. 28.08.1979. – 7 с.

187 Пат. 2361160 С1 РФ, МПК F 26 В 7/00, 17/10. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / Коротких В. Н. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 2007142272/06 ; заявл. 15.11.2007 ; опубл. 10.07.2009. – 11 с.

188 Пат. 2096325 С1 РФ, МПК⁶ С 01 F 7/02. Способ получения сферического оксида алюминия / Золотовский Б. П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий (ВНИИГАЗ), Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 96103765/25 ; заявл. 26.02.1996 ; опубл. 20.11.1997. – 6 с.

189 А.с. 559900 СССР, МПК⁷ С 01 F 7/44. Способ получения активной окиси алюминия / Г. М. Белоцерковский [и др.] ; заявитель Опытное Конструкторско-Технологическое Бюро «Кристалл» с опытным Производством Ленинградского Технологического Института Имени Ленсовета. – № 2308433/02 ; заявл. 04.01.1976 ; опубл. 30.05.1977. – 3 с.

190 Пат. 2448905 С2 РФ, МПК С 01 F 7/44. Осушитель и способ его приготовления / Л. А. Исупова [и др.] ; заявитель и патентообладатель Министерство Промышленности и Торговли Российской Федерации. – № 2010113887/05 ; заявл. 08.04.2010 ; опубл. 27.04.2012. – 14 с.

191 Пат. 2237018 С1 РФ, МПК⁷ С 01 F 7/02. Способ получения гидроксида алюминия байеритной структуры и эта-оксида алюминия на его основе / Исупова Л. А. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 2003114545/15 ; заявл. 15.05.2003 ; опубл. 27.09.2004. – 6 с.

192 Пат. 2007/0098611 А1 США, В 01 D 53/94. Stabilized flash calcined gibbsite as a catalyst support / Yang X. D. ; заявитель и патентообладатель BASF Catalysts LLC. – № 11/263242 ; заявл. 31.10.2005 ; опубл. 03.05.2007. – 9 с.

193 Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. III. Свойства гидроксидов и оксидов алюминия, образующихся на основе регидратированных в мягких условиях продуктов центробежно-термической активации гидраргиллита / И. В. Харина [и др.] // Кинет. Катал. – 2007. – Т. 48. – С. 1–10.

194 Пат. 2915365 США, В 01 J 20/04. Method of preparing activated alumina from commercial alpha alumina trihydrate / Saussol F. ; заявитель и патентообладатель Pechiney SA. – № 516719 ; заявл. 20.06.1955 ; опубл. 01.12.1959. – 3 с.

195 Vaidya, S. D. Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique / S. D. Vaidya, N. V. Thakkar // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – V. 62. – P. 977–986.

196 Vaidya, S. D. Effect of temperature, pH and ageing time on hydration of rho alumina by studying phase composition and surface properties of transition alumina obtained after thermal dehydration / S. D. Vaidya, N. V. Thakkar // Mater. Lett. – 2001. – V. 51. – P. 295–300.

197 АОК-73-21 – катализатор дегидрирования парафинов С₃–С₅ в олефины в кипящем слое катализатора [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://katcom.ru/catalog/neftepererabotka-i-neftekhimiya/degidrirovanie/aok-73-21-katalizator-degidrirovaniya-parafinov-s3-s5-v-olefiny-v-kiptyashchem-sloe-katalizatora/> (дата обращения 03.04.2020).

198 АОК-73-24 – микросферический катализатор дегидрирования низших парафиновых углеводородов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://katcom.ru/catalog/neftepererabotka-i-neftekhimiya/degidrirovanie/aok-73-24-mikrosfericheskiy-katalizator-degidrirovaniya-nizshikh-parafinovykh-uglevodorodov/> (дата обращения 03.04.2020).

199 Пат. 2148430 С1 РФ, МПК⁷ В 01 J 23/26, 37/02, С 07 С 5/333. Катализатор для дегидрирования углеводородов и способ его получения / Борисова Т. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Катализаторная компания». – № 99120302/04 ; заявл. 28.09.1999 ; опубл. 10.05.2000. – 9 с.

200 Пат. 2287366 С1 РФ, МПК В 01 J 23/26, 37/02, С 07 С 5/333. Катализатор для дегидрирования углеводородов и способ его получения / Борисова Т. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ЗАО «Катализаторная компания», ОАО «Катализатор». – № 99120302/04 ; заявл. 28.09.1999 ; опубл. 20.11.2006. – 11 с.

201 Пат. 2343970 С1 РФ, МПК В 01 J 8/10, 19/18, В 04 В 5/12. Установка и способ термоударной обработки сыпучих материалов / Гринберг Б. Е. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Институт Катализа Им. Г. К. Борескова СО РАН. – № 2007120108/12 ; заявл. 29.05.2007; опубл. 20.01.2009. – 7 с.

202 Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. II. Структурные и текстурные свойства гидроксида и оксида алюминия, получаемых на основе продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА-продукта) / Е. В. Кулько [и др.] // Кинет. Катал. – 2007. – Т. 48. – С. 332–342.

203 TSEFLAR™ The centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials / V. I. Pinakov [et al.] // Chem. Eng. J. – 2005. – V. 107. – P. 157–161.

204 Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое // Н. А. Пахомов [и др.] // Катализ в промышленности – 2012. – № 3. – С. 65–75.

205 Лавренов, А. В. Термодинамика изомеризации бутиленов – 1. Равновесные составы / А. В. Лавренов, Н. М. Островский, Ю. К. Деманов // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – С. 144–148.

206 Hoffmann, U. Einführung in die Optimierung. Mit Anwendungsbeispielen aus dem Chemieingenieurwesen / U. Hoffmann, M. Hoffmann. – Weinheim : Verlag Chemie GmbH, 1971.

207 Haario, H. ModEst 6.0–A user's guide / H. Haario. – Helsinki : ProfMath, 2001.

208 Haario, H. An adaptive metropolis algorithm / H. Haario, E. Saksman, J. Tamminen // Bernoulli. – 2001. – V. 7. – P. 223–242.

209 Evaluation of commercial FCC catalysts for hydrocarbon conversion II. Time-on-stream behavior of n-hexane conversion and comparison of n-hexane conversion to MAT / A. Brait [et al.] // Appl. Catal., A. – 1998. – V. 169. – P. 315–329.

210 Non monotonous product distribution dependence on Pt/ γ -Al₂O₃-Cl catalysts formulation in n-heptane reforming / O. Said-Aizpuru [et al.] // ChemCatChem. – 2020.

211 Brait, A. Evaluation of commercial FCC catalysts for hydrocarbon conversion. I. Physicochemical characterization and n-hexane conversion / A. Brait, K. Seshan, J. A. Lercher // *Appl. Catal., A*. – 1998. – V. 169. – P. 299–313.

212 Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V. 87. – P. 1051–1069.

213 Sing, K. S. W. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nonporous materials / K. S. W. Sing, R. T. Williams // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2004. – V. 22. – P. 773–782.

214 Landers, J. Density functional theory methods for characterization of porous materials / J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark // *Colloids Surf., A*. – 2013. – V. 437. – P. 3–32.

215 Barrett, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. J. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 373–380.

216 Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density / ed. by S. Lowell [et al.]. – New York : Springer Science & Business Media, 2004.

217 Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges / M. Thommes, K. A. Cychoz // *Adsorption*. – 2014. – V. 20. – P. 233–250.

218 New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method / N. D. Shcherban [et al.] // *Appl. Catal., A*. – 2017. – V. 543. – P. 34–42.

219 Topaloğlu Yazıcı, D. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods / D. Topaloğlu Yazıcı, C. Bilgiç // *Surf. Interface Anal.* – 2010. – V. 42. – P. 959–962.

220 Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption / M. Yurdakoç [et al.] // *Turkish J. Chem.* – 1999. – V. 23. – P. 319–327.

221 Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts / C. A. Emeis // *J. Catal.* – 1993. – V. 141. – P. 347–354.

222 Tanabe, K. Solid acids and bases / K. Tanabe. – New York, London : Kodansha, Tokyo and Academic Press, 1970.

223 Electron beam induced modification of poly(ethyleneterephthalate) films / I. V. Vasiljeva [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 8768–8775.

224 Electron beam initiated grafting of methacryloxypropyl-trimethoxysilane to fused silica glass / A. Yu. Shmykov [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255. – P. 6391–6396.

225 Mjakin, S. V. Study of the surface functionality by adsorption of acid-base indicators / S. V. Mjakin, I. V. Vasiljeva // *Electron beam modification of solids: Mechanisms, common features and promising applications* / ed. by S. V. Mjakin, M. M. Sychov, I. V. Vasiljeva. – New York : Nova Science Publishers, 2009. – P. 21–34.

226 Шкрабина, Р. А. Исследование продуктов импульсного термического разложения гиббсита и получение на их основе различных гидроокисей и окисей алюминия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Римма Ароновна Шкрабина. – Новосибирск, 1982. – 213 с.

227 Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием центробежной термоактивации гиббсита / Е. И. Немыкина [и др.] // *Кинетика и катализ* – 2010. – Т. 51. – №. 6. – С. 929–937.

228 Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М. : Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.

229 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Г. Линсена. – М. : Мир, 1973. – 648 с.

230 Золотовский, Б. П. Научные основы механохимической и термохимической активации кристаллических гидроксидов при приготовлении катализаторов и носителей : дис. ... д-ра хим. наук / Борис Петрович Золотовский. – Новосибирск, 1992. – 326 с.

231 Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев : Наукова думка, 1972. – 154 с.

232 Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия / А. С. Иванова [и др.] // *Кинет. катал.* – 2000. – Т. 41. – С. 137–141.

233 The effect of transition alumina (γ -, η -, χ - Al_2O_3) on the activity and stability of chromia/alumina catalysts. Part I: Model catalysts and aging conditions / D. A. Nazimov [et al.] // *Energy Technol.* – 2019. – V. 7. – P. 1800735–1800743.

234 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; пер. с англ. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.

235 Murzin, D. Yu. *Engineering Catalysis* / D. Yu. Murzin. – De Gruyter, 2020 – 540 p.

236 Surface characterization of alumina-supported catalysts prepared by sol-gel method. Part I. – Acid–base properties / M. Haneda [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 1366–1370.

237 Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В. Б. Фенелонов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. – 442 с.

238 Композиционные сорбенты воды «соль в порах силикагеля»: Влияние взаимодействия соли с поверхностью силикагеля на химический, фазовый состав и сорбционные свойства / Л. Г. Гордеева [и др.] // Кинет. катал. – 2005. – Т. 46. – С. 780–786.

239 Hammett, L. P. Series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water / L. P. Hammett, A. J. A Deyrup // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – P. 2721–2739.

240 New solid acids and bases and their catalytic properties / K. Tanabe [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989. – V. 5. – P. 5–25.

241 Нечипоренко, А. П. Индикаторный метод для исследования кислотности поверхности твердых тел / А. П. Нечипоренко, Т. А. Буренина, С. И. Кольцов // Ж. общ. хим. – 1985. – Т. 55. – С. 1907–1912.

242 Немыкина, Е. И. Исследование и оптимизация микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования C_3 – C_4 парафинов на основе продукта центробежной термоактивации гиббсита : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 / Елена Игоревна Немыкина. – Новосибирск, 2012. – 173 с.

243 McDaniel, M. P. A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization / M. P. McDaniel // Adv. Catal. – 2010. – № 53. – P. 123–606.

244 Im, J. Physicochemical stabilization of Pt against sintering for a dehydrogenation catalyst with high activity, selectivity, and durability / J. Im, M. Choi // ACS Catal. – 2016. V. 6. – P. 2819–2826.

245 Темкин, М. И. Вспомогательная таблица для химико-термодинамических расчетов / М. И. Темкин, Л. П. Шварцман // Успехи химии. – 1948. – Т. 17. – С. 259.

246 Konar, R. S. Initiation of isobutane pyrolysis / R. S. Konar, R. M. Marshall, J. H. Purnell // Trans. Faraday Soc. – 1968. – V. 64. – P. 405–413.

247 Konar, R. S. Self-inhibition and mechanism of isobutane pyrolysis / R. S. Konar, J. H. Purnell, C. P. Quinn // Quinn Trans. Faraday Soc. – 1968. – V. 64. – P. 1319–1328.

248 Belik, A. A. High-pressure synthesis, crystal chemistry and physics of perovskites with small cations at the A site / A. A. Belik, Y. Wei // J. Phys.: Condens. Matter. – 2014. – V. 26. – P. 163201.

249 Weckhuysen, B. M. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts / B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt // Catal. Today. – 1999. – V. 51. – P. 223–232

250 Seres, L. The thermal decomposition of isobutane / L. Seres, F. Márta, Á. Kiss // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1969. – V. 73. – P. 571–575.

251 Yoshii, K. Rapid communication. Reversal of magnetization in $La_{0.5}Pr_{0.5}CrO_3$ / K. Yoshii, A. Nakamura // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 155. – P. 447–450.

- 252 Pease, R. N. The kinetics of the thermal dissociation of propane and the butanes / R. N. Pease, E. S. Durgan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – V. 52. – P. 1262–1267.
- 253 Hurd, C. D. The pyrolysis of hydrocarbons. Further studies on the butanes / C. D. Hurd, F. D. Pilgrim // *J. Am. Chem. Soc.* – 1933. – V. 55. – P. 4902–4907.
- 254 Paul, R. E. Primary thermal dissociation – Velocity constants for propane, n-butane and isobutane / R. E. Paul, L. F. Marek // *Ind. Eng. Chem.* – 1934. – V. 26. – P. 454–457.
- 255 Part II. Dehydrogenation of n-butane over carbon modified MoO₃ supported on SiC / M. E. Harlin [et al.] // *Appl. Catal., A.* – 1999. – V. 185. – P. 311–322.
- 256 A homogeneous–heterogeneously catalyzed reaction system in a loop reactor / T. Salmi [et al.] // *Catal. Today.* – 1999. – V. 48. – P. 139–145.
- 257 Kinetics and modelling of furfural oxidation with hydrogen peroxide over fibrous heterogeneous catalyst: effect of reaction parameters on yields of succinic acid / F. Saleem [et al.] // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2017. – V. 92. – P. 2206–2220.
- 258 Kinetics of oxidation of ferrous sulfate with molecular oxygen / M. R. Rönnholm [et al.] // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – V. 54. – P. 4223–4232.
- 259 Cavani, F. Selective oxidation of light alkanes: interaction between the catalyst and the gas phase on different classes of catalytic materials / F. Cavani, F. Trifiro // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51. – P. 561–580.
- 260 HC-SCR of NO_x over Ag/alumina: a combination of heterogeneous and homogeneous radical reactions / K. Arve [et al.] // *Catal. Today.* – 2005. – V. 100. – P. 229–236.
- 261 Engineering HC-SCR: improved low temperature performance through a cascade concept / K. Arve [et al.] // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 105. – P. 133–138.
- 262 Toledo, J. A. Oxidative dehydrogenation of n-butane: a comparative study of thermal and catalytic reaction using Fe–Zn mixed oxides / J. A. Toledo, H. Armendariz, E. Lopez-Salinas // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 66. – P. 19–24.
- 263 Control of catalyst performance in selective oxidation of light hydrocarbons: Catalyst design and operational conditions / B. Delmon [et al.] // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1996. – V. 100. – P. 1–25.
- 264 Ismagilov, Z. R. Heterogeneous–homogeneous reactions involving free radicals in processes of total oxidation / Z. R. Ismagilov, S. N. Pak, V. K. Yermolaev // *J. Catal.* – 1992. – V. 136. – P. 197–201.
- 265 Nguyen, K. T. Analysis of the surface-enhanced homogeneous reaction during oxidative dehydrogenation of propane over vanadium-magnesium-oxygen catalyst / K. T. Nguyen, H. H. Kung // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1991. – V. 30. – P. 352–361.

- 266 Effect of granule size in dehydrogenation of butane and in a hydrogen transfer reaction / R. W. Blue [et al.] // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – V. 44. – P. 2710.
- 267 Любарский, Г. Д. Кинетика дегидрирования н-бутана / Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен, С. Я. Пшежецкий // *Журн. физ. химии* – 1954. – Т. 28. – С. 1272.
- 268 Kinetic study of n-butane isomerization of Pt-H-mordenite / V. Nieminen [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 471–484.
- 269 Kinetics and deactivation of sulfated zirconia catalysts for butane isomerization / K. B. Fogash [et al.] // *J. Catal.* – 1996. – V. 163. – P. 138–147.
- 270 Temkin, M. I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions / M. I. Temkin // *Adv. Catal.* – 1979. – V. 28. – P. 173–291.
- 271 Laidler, K. J. *Chemical kinetics*, 3rd ed. / K. J. Laidler. – New York : Harper and Row Publishers, 1987.
- 272 Marin, G. *Kinetics of chemical reactions* / G. Marin, G. S. Yablonsky. – Wiley, 2011.
- 273 Murzin, D. Yu. On apparent activation energy of structure sensitive heterogeneous catalytic reactions / D. Yu. Murzin // *Catal. Lett.* – 2019. – V. 149. – P. 1455–1463.
- 274 Sundaram, K. M. Modeling of thermal cracking kinetics–II: Cracking of iso-butane, of n-butane and of mixtures ethane–propane–n-butane / K. M. Sundaram, G. F. Froment // *Chem. Eng. Sci.* – 1977. – V. 32. – P. 609–617.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта А-ЦТА

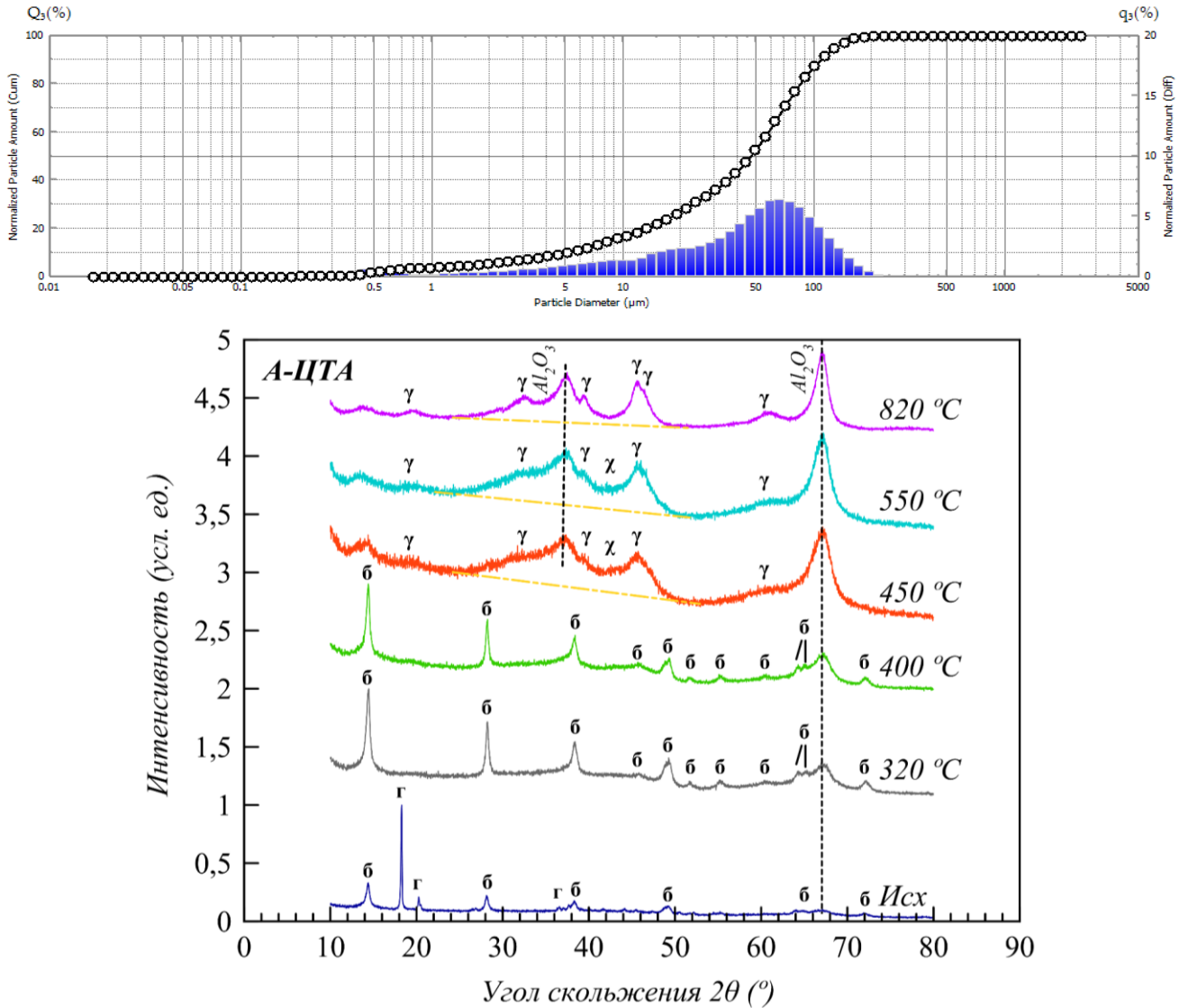


Рисунок А.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта А-ЦТА, исходного и прокаленного при различных температурах (где б – бемит; г – гиббсит; γ – γ-Al₂O₃; χ – χ-Al₂O₃)

Продолжение приложения А

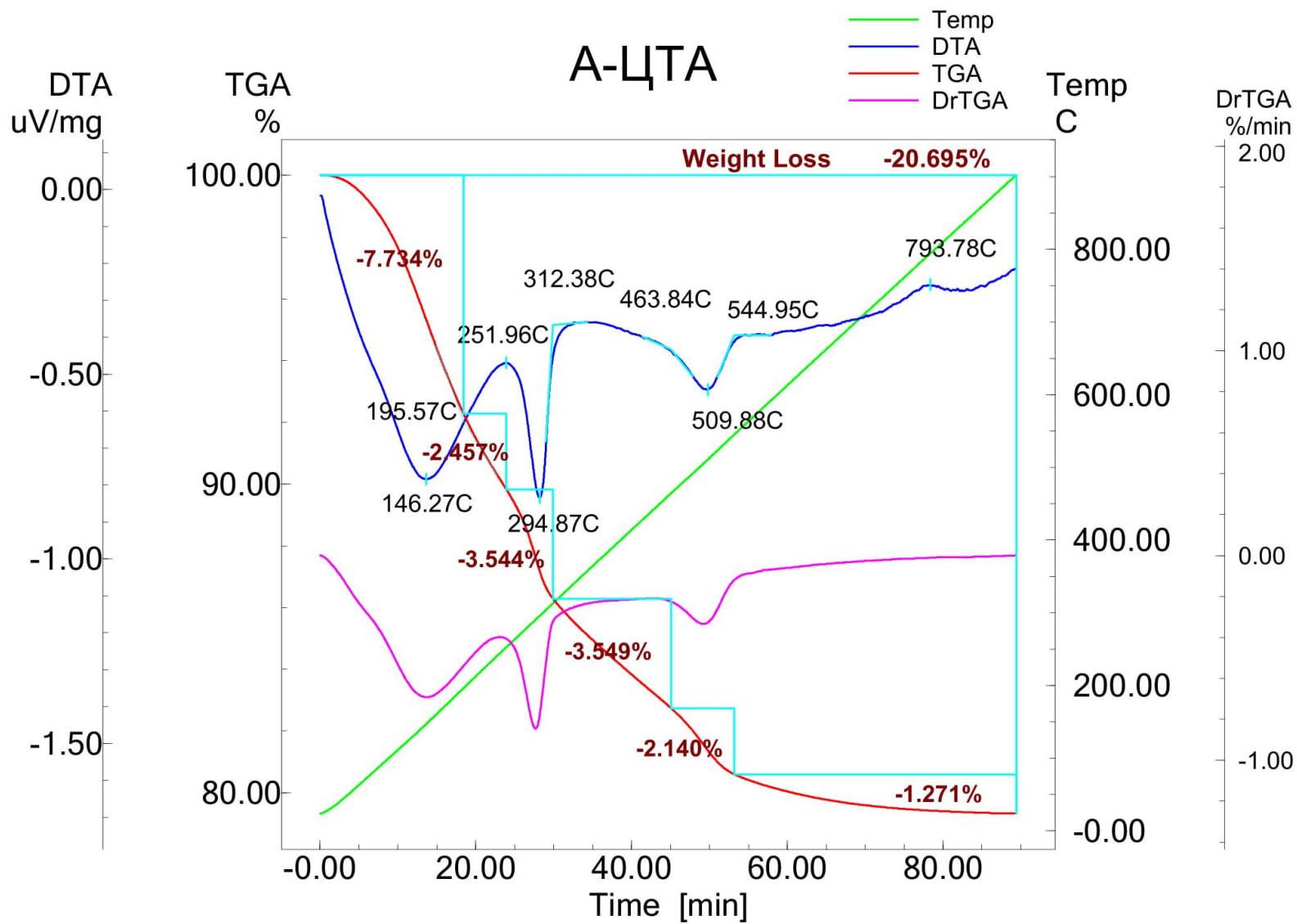


Рисунок А.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта А-ЦТА

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта П-ЦТА

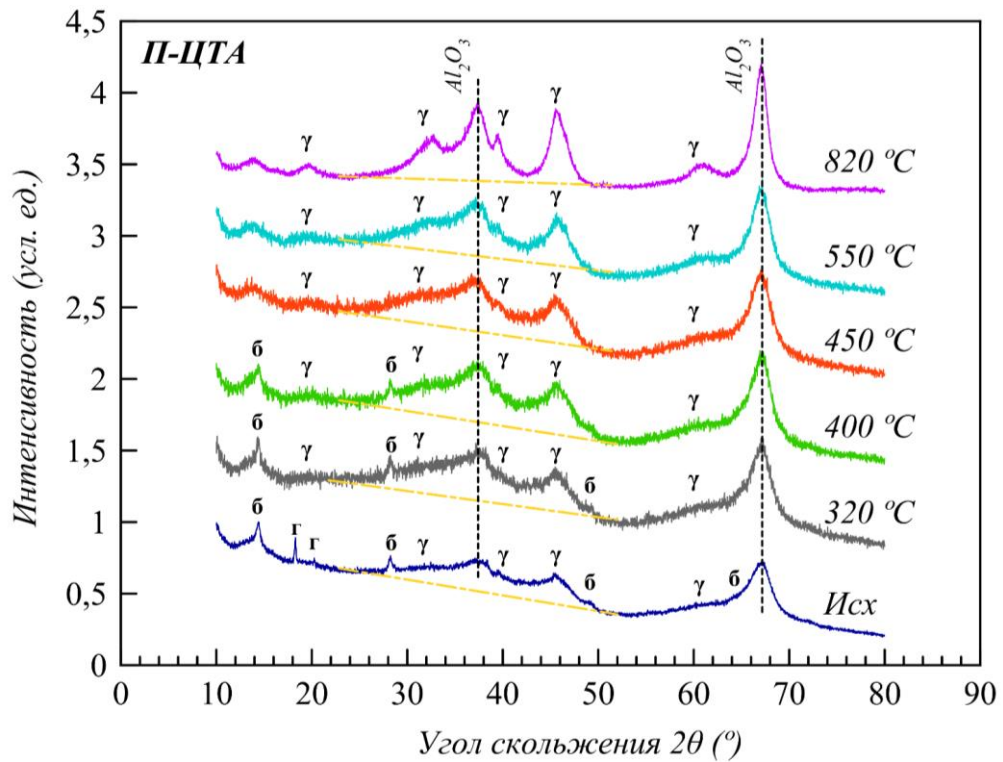
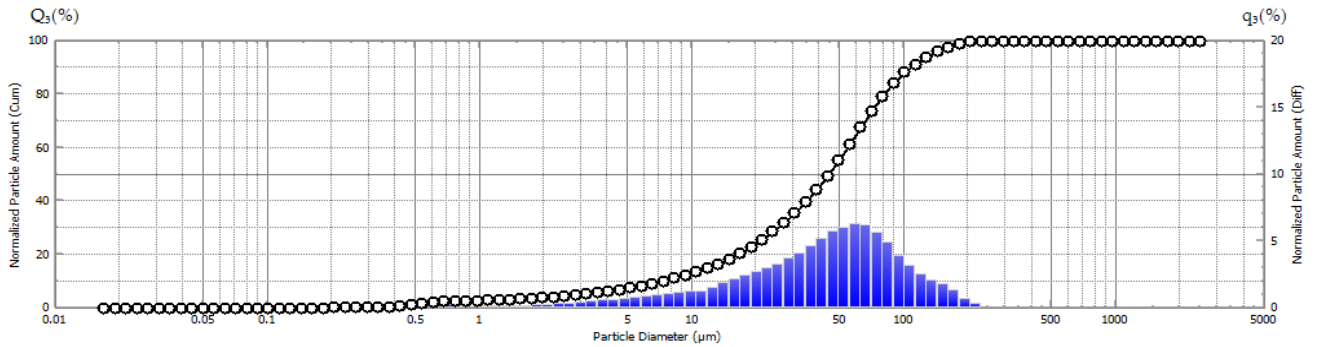


Рисунок Б.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта П-ЦТА, исходного и прокаленного при различных температурах (где б – бемит; γ – γ - Al_2O_3 ; χ – χ - Al_2O_3)

Продолжение приложения Б

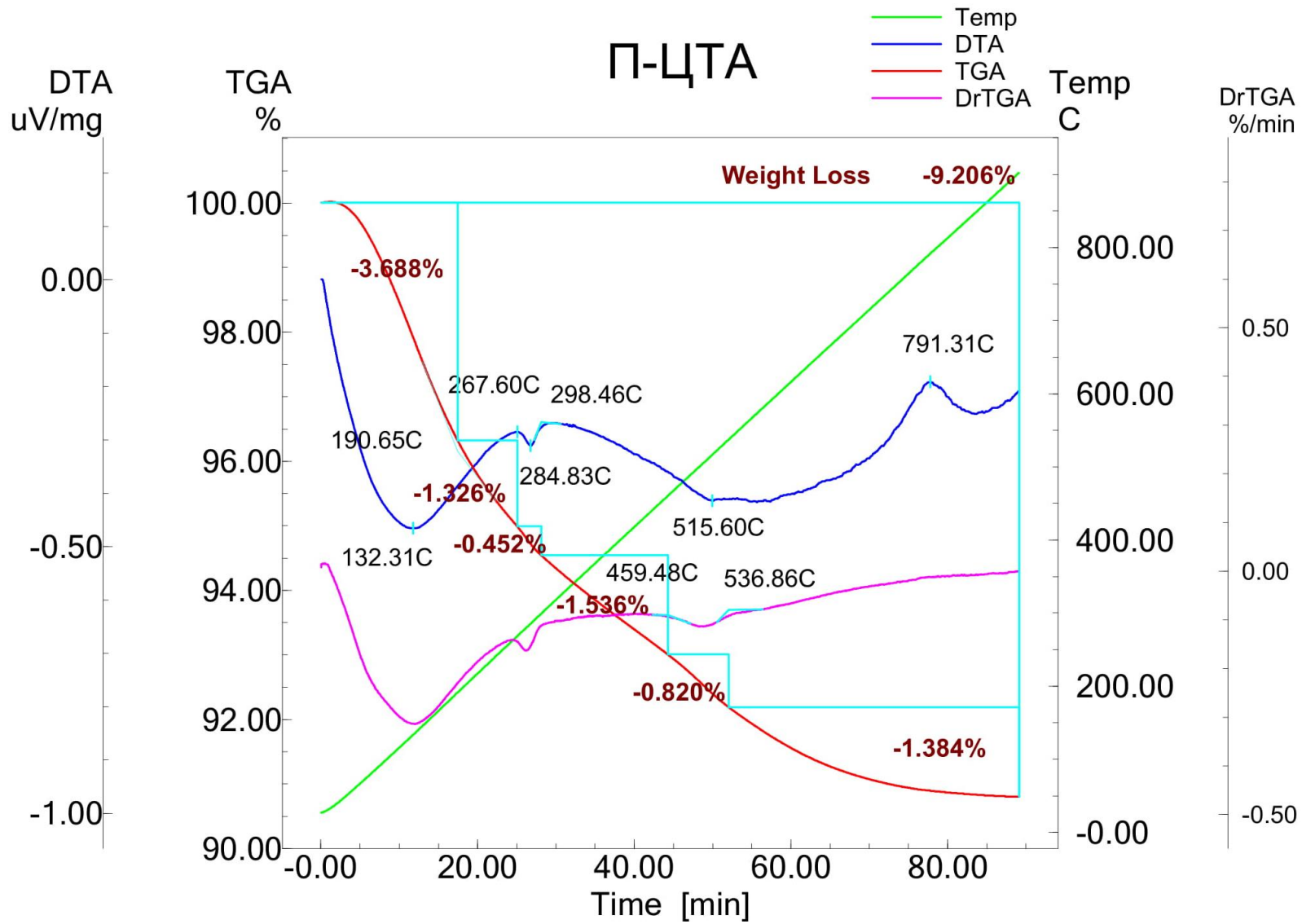


Рисунок Б.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта П-ЦТА

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта Б-ЦТА-

62/2

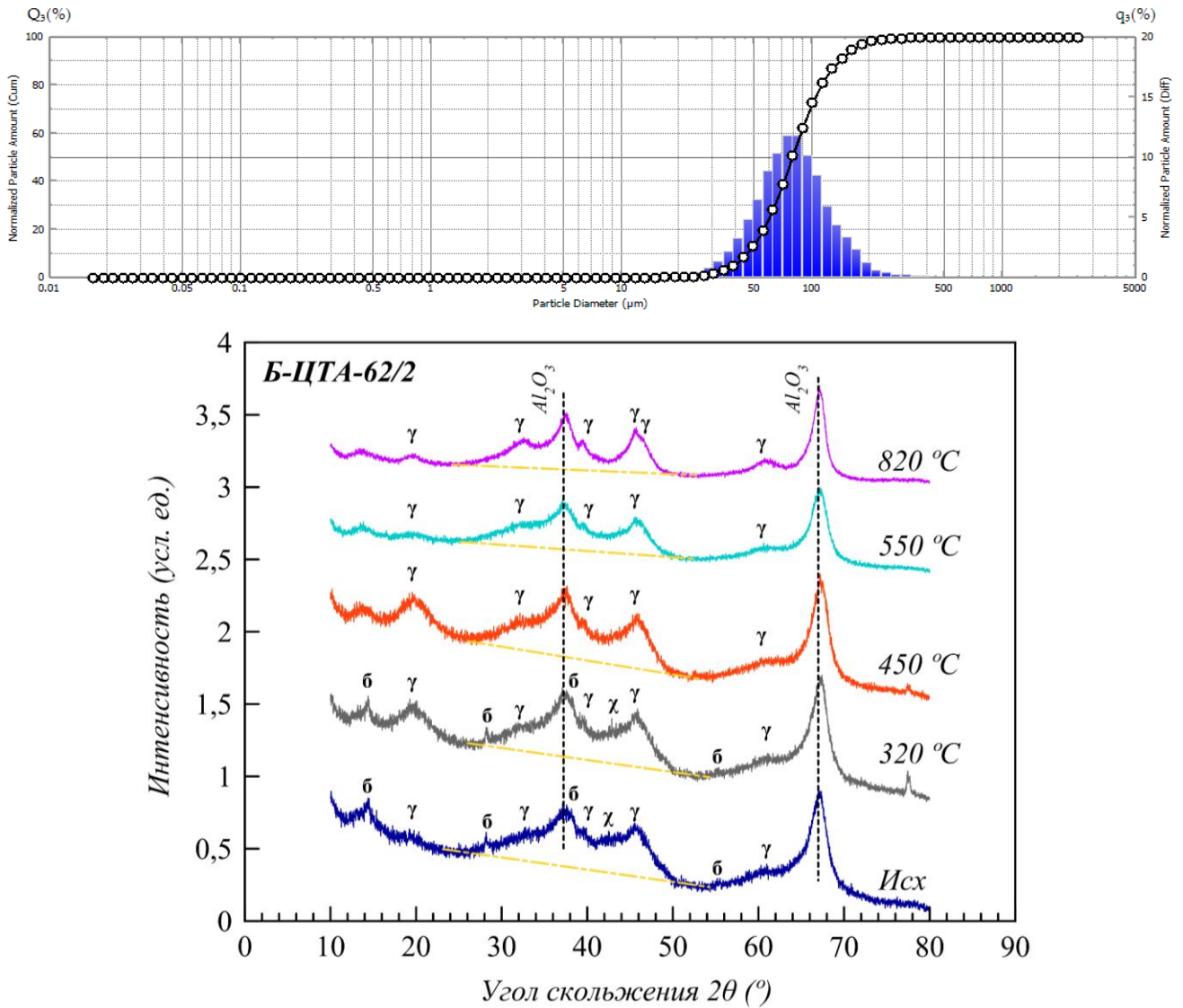


Рисунок В.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта Б-ЦТА-62/2, исходного и прокаленного при различных температурах (где б – бемит; γ – гиббсит; γ – γ-Al₂O₃; χ – χ-Al₂O₃)

Продолжение приложения В

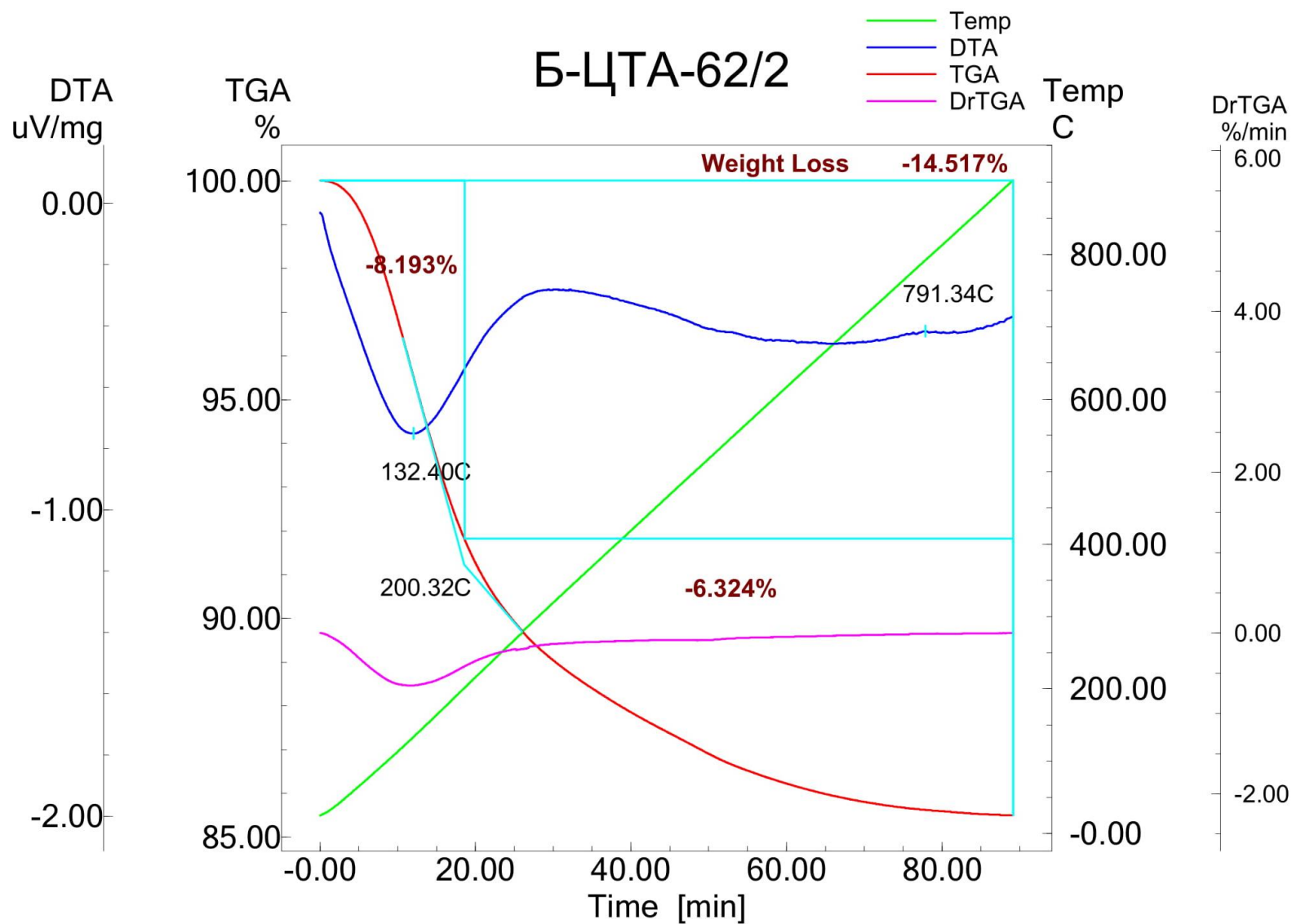


Рисунок В.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта Б-ЦТА-62/2

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта ЦТА п.

40

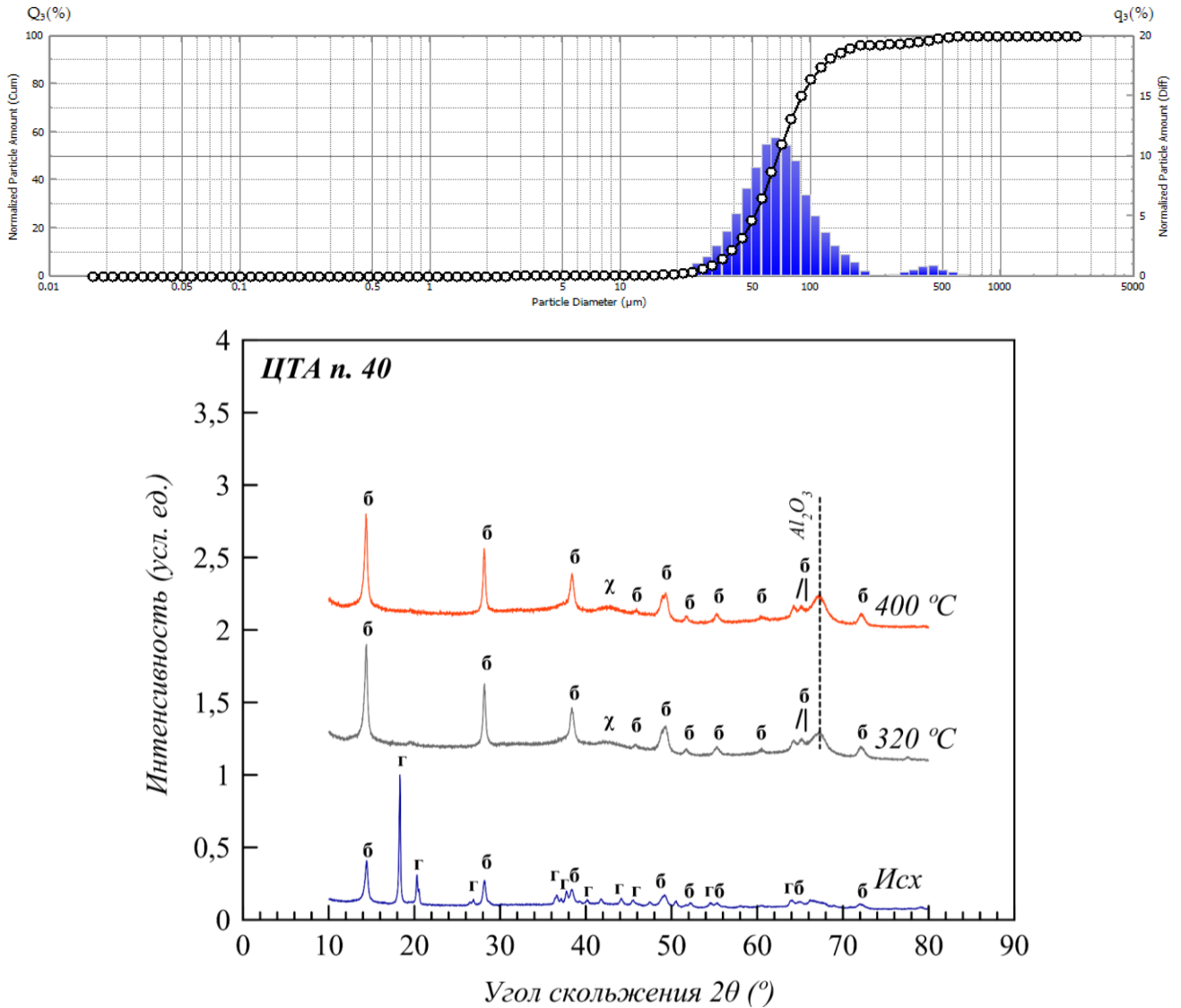


Рисунок Г.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта ЦТА п.

40, исходного и прокаленного при различных температурах

(где б – бемит; г – гиббсит; γ – γ-Al₂O₃; χ – χ-Al₂O₃)

Продолжение приложения Г

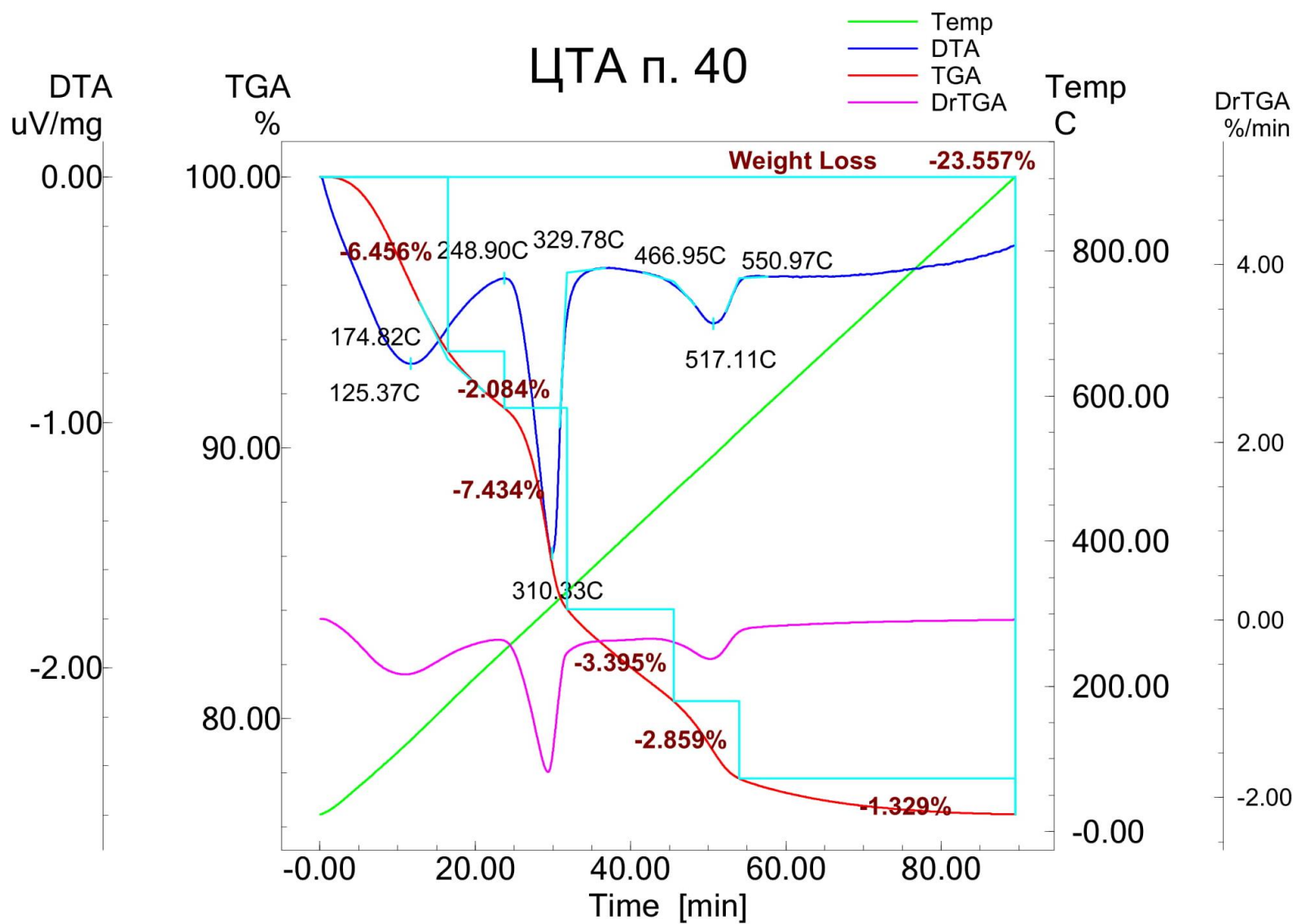


Рисунок Г.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта ЦТА п. 40

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта ЦТА п.

48

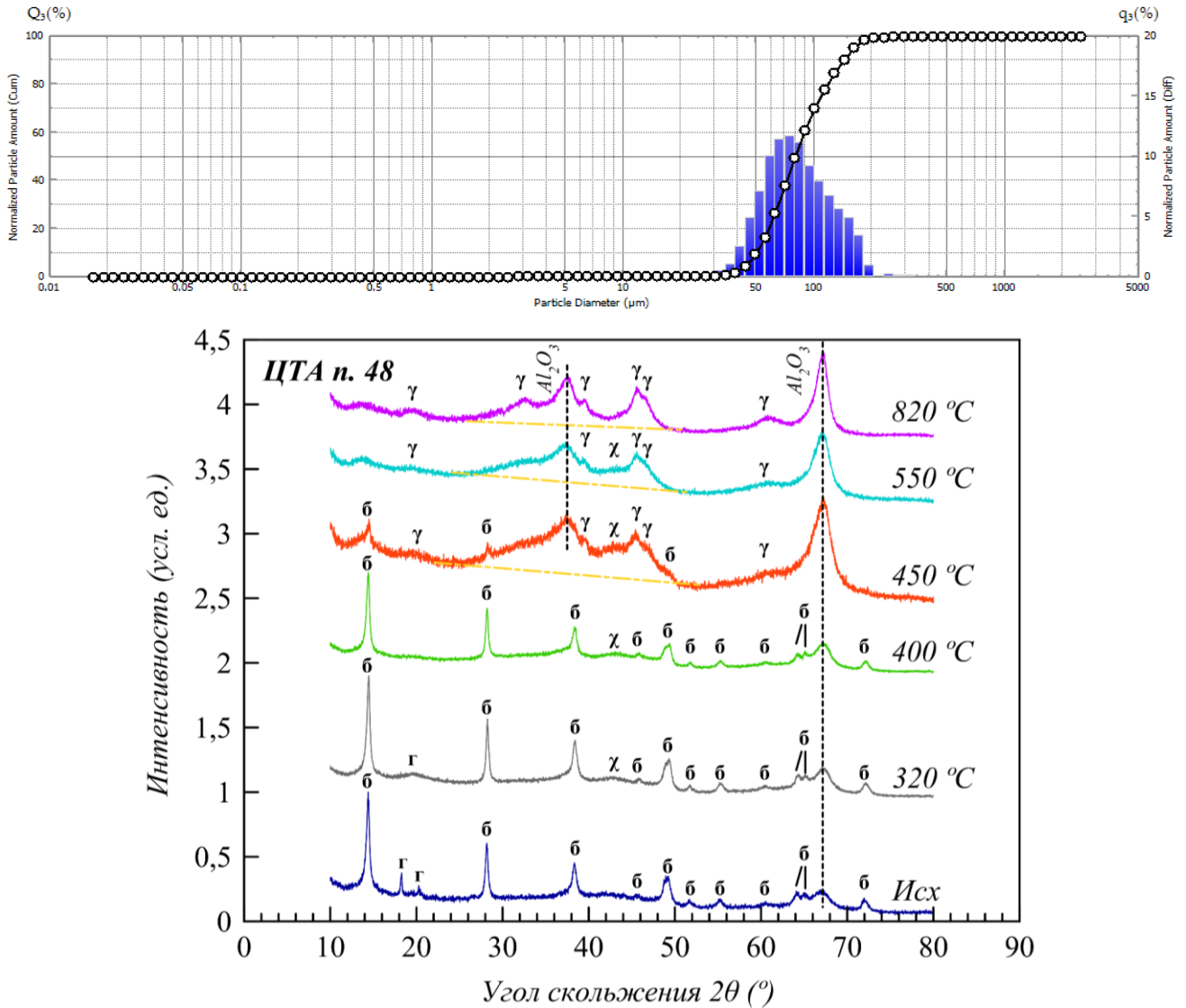


Рисунок Д.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта ЦТА п.

48, исходного и прокаленного при различных температурах

(где б – бемит; γ – γ - Al_2O_3 ; χ – χ - Al_2O_3)

Продолжение приложения Д

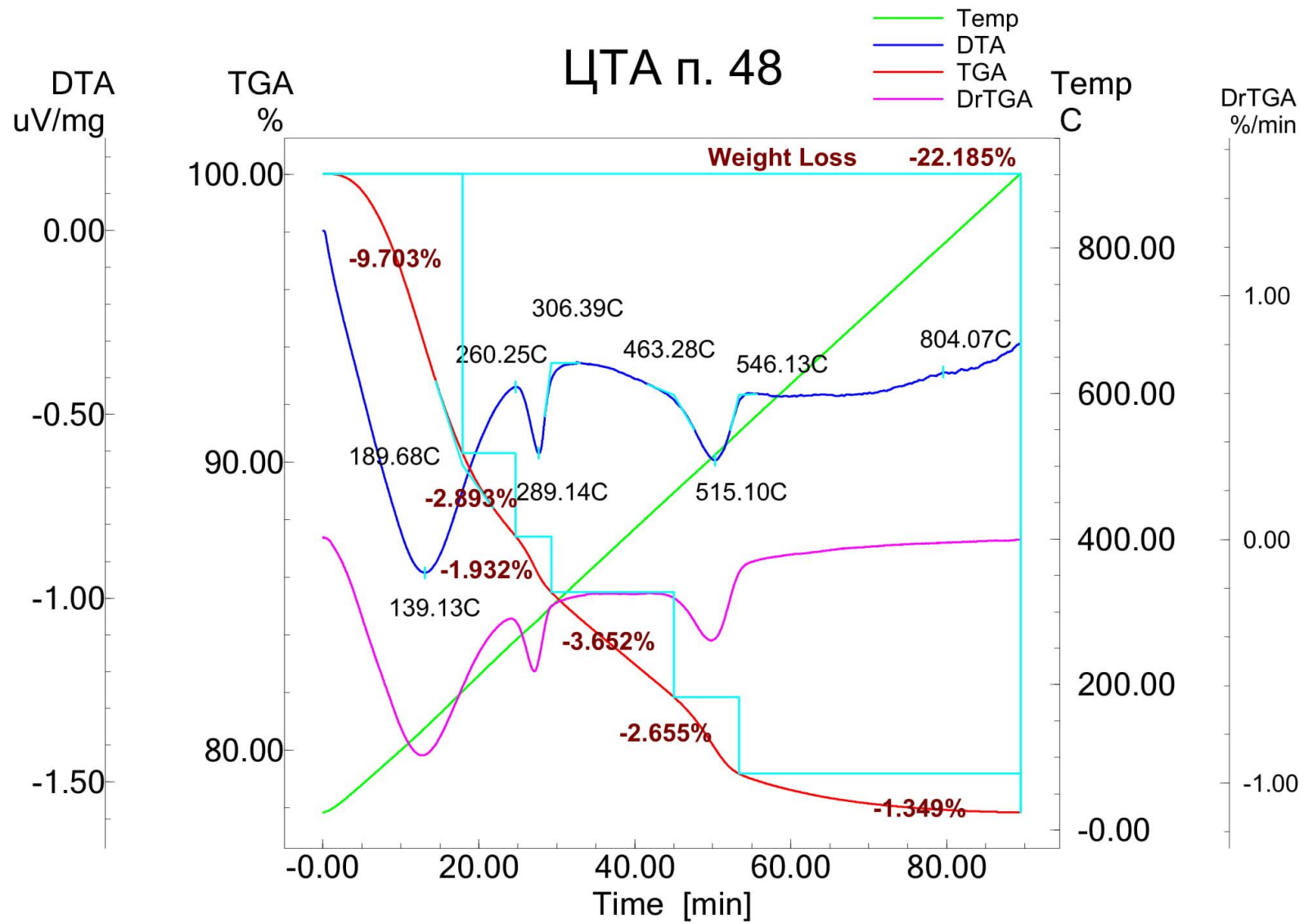


Рисунок Д.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта ЦТА п. 48

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта ЦТА п.

88

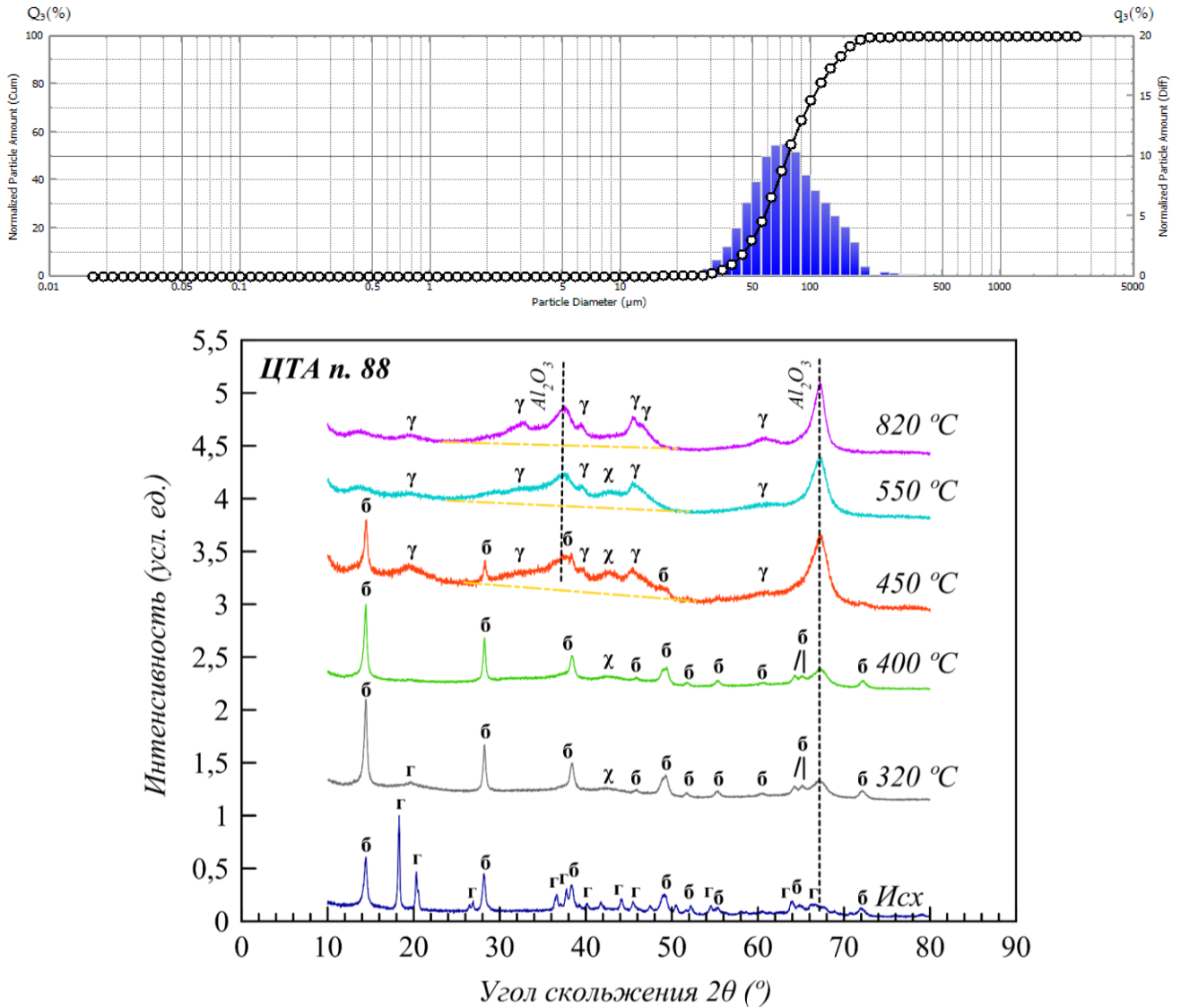


Рисунок Е.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта ЦТА п.

88, исходного и прокаленного при различных температурах

(где б – бемит; г – гиббсит; γ – γ-Al₂O₃; χ – χ-Al₂O₃)

Продолжение приложения E

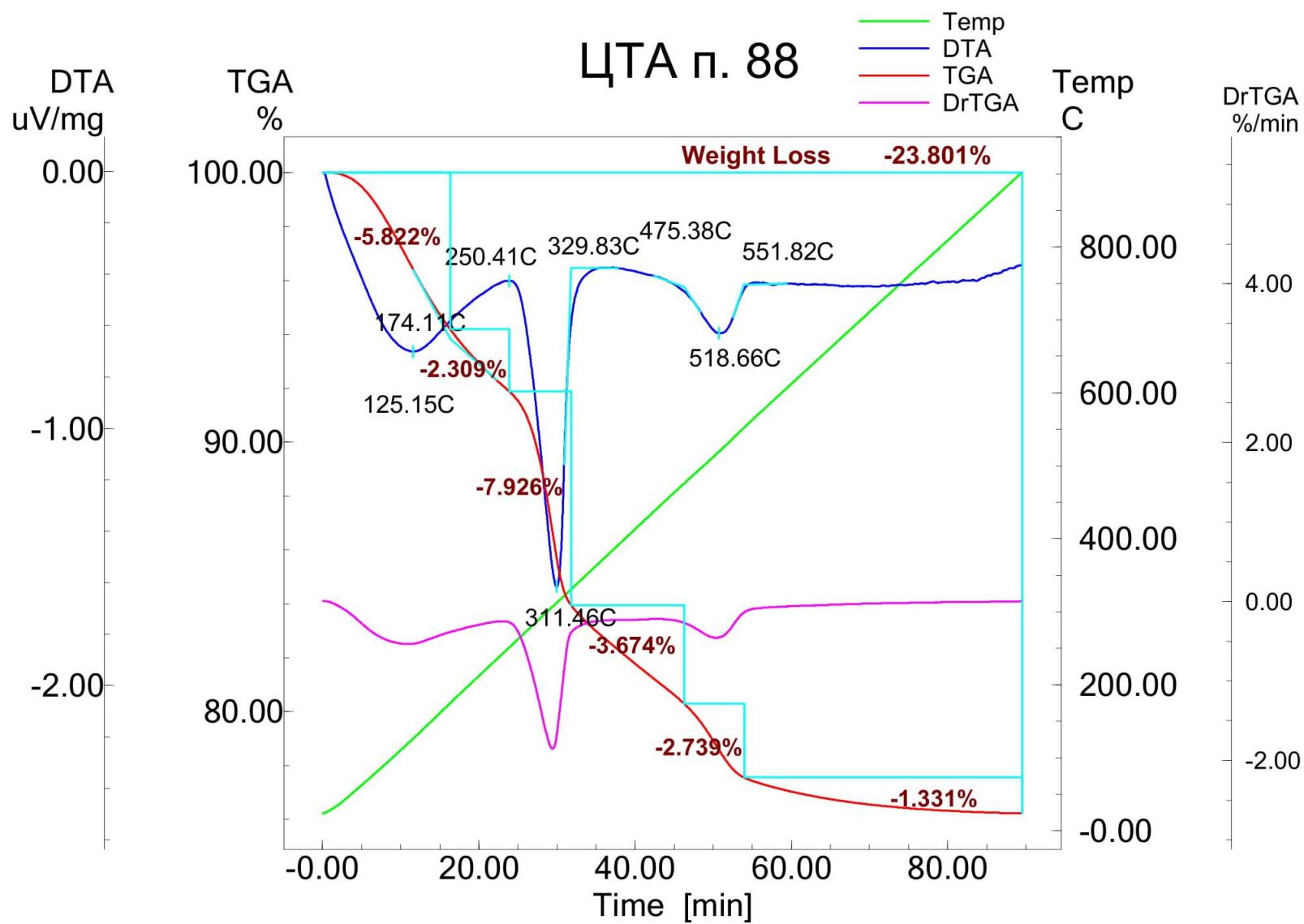


Рисунок E.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта ЦТА п. 88

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта ЦТА-2014

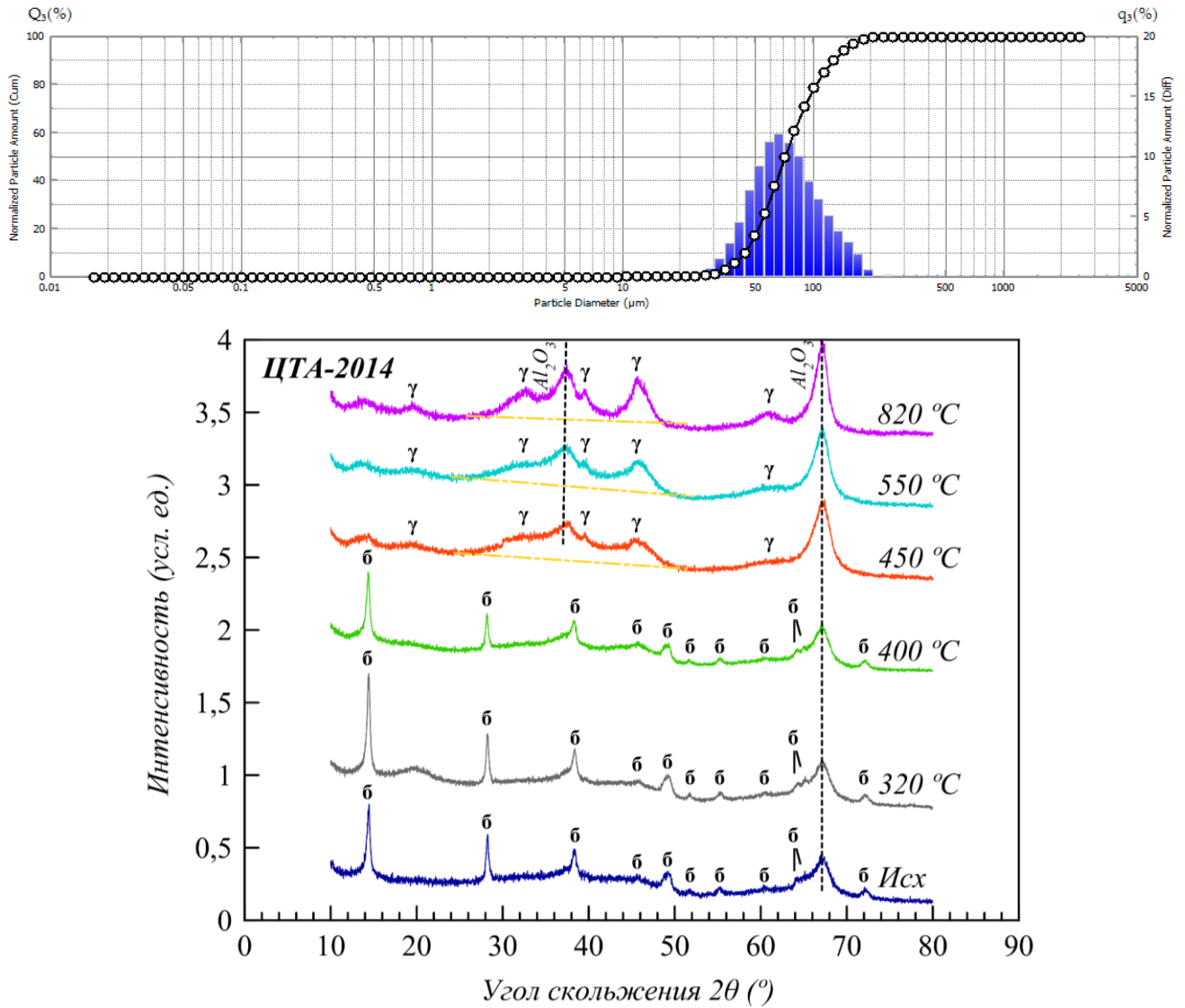


Рисунок Ж.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта ЦТА-2014, исходного и прокаленного при различных температурах (где б – бемит; γ – гиббсит; γ – γ - Al_2O_3 ; χ – χ - Al_2O_3)

Продолжение приложения Ж

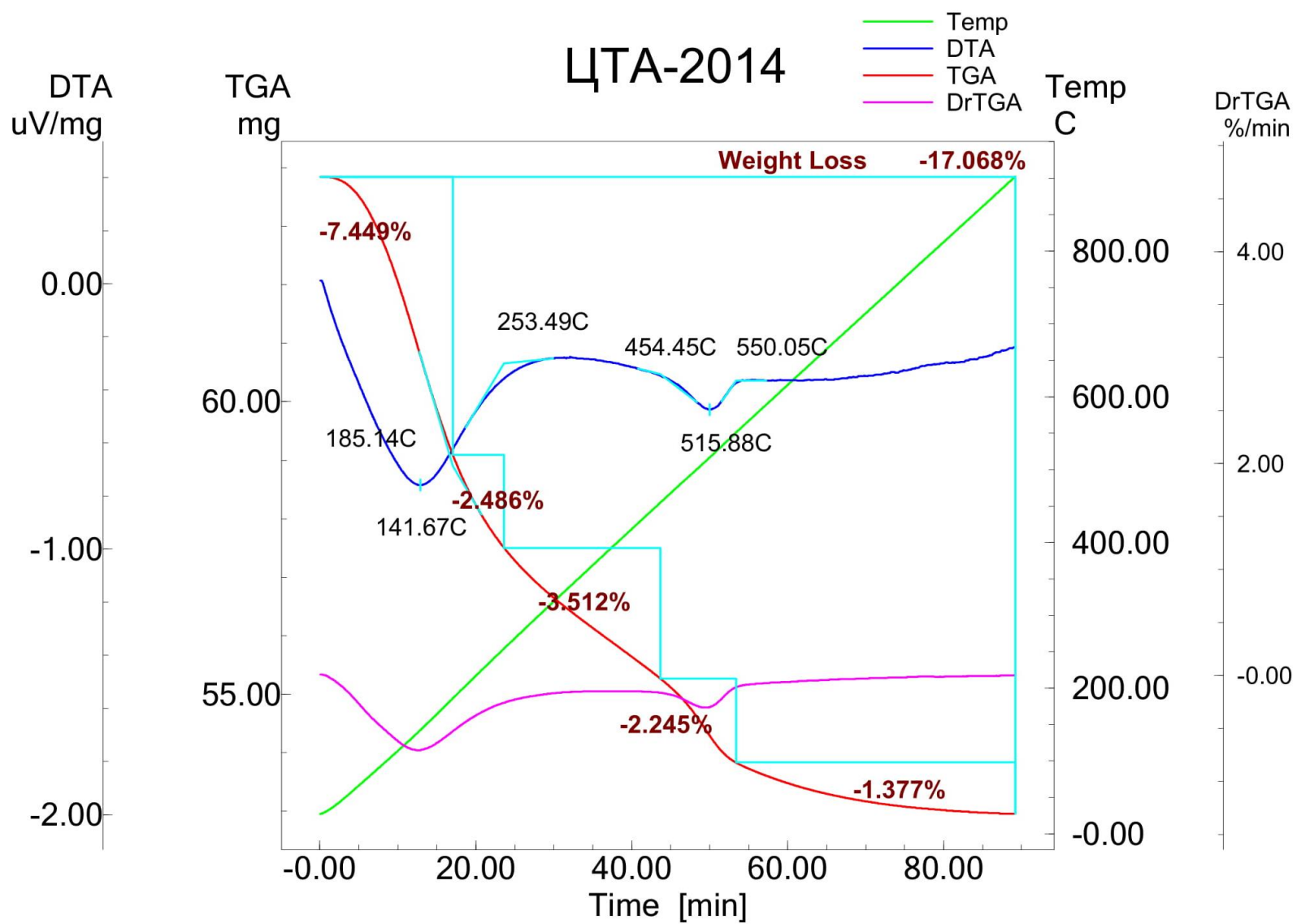


Рисунок Ж.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта ЦТА-2014

ПРИЛОЖЕНИЕ И

(обязательное)

Распределение частиц по размерам, рентгенофазовый и термический анализы продукта ТХА

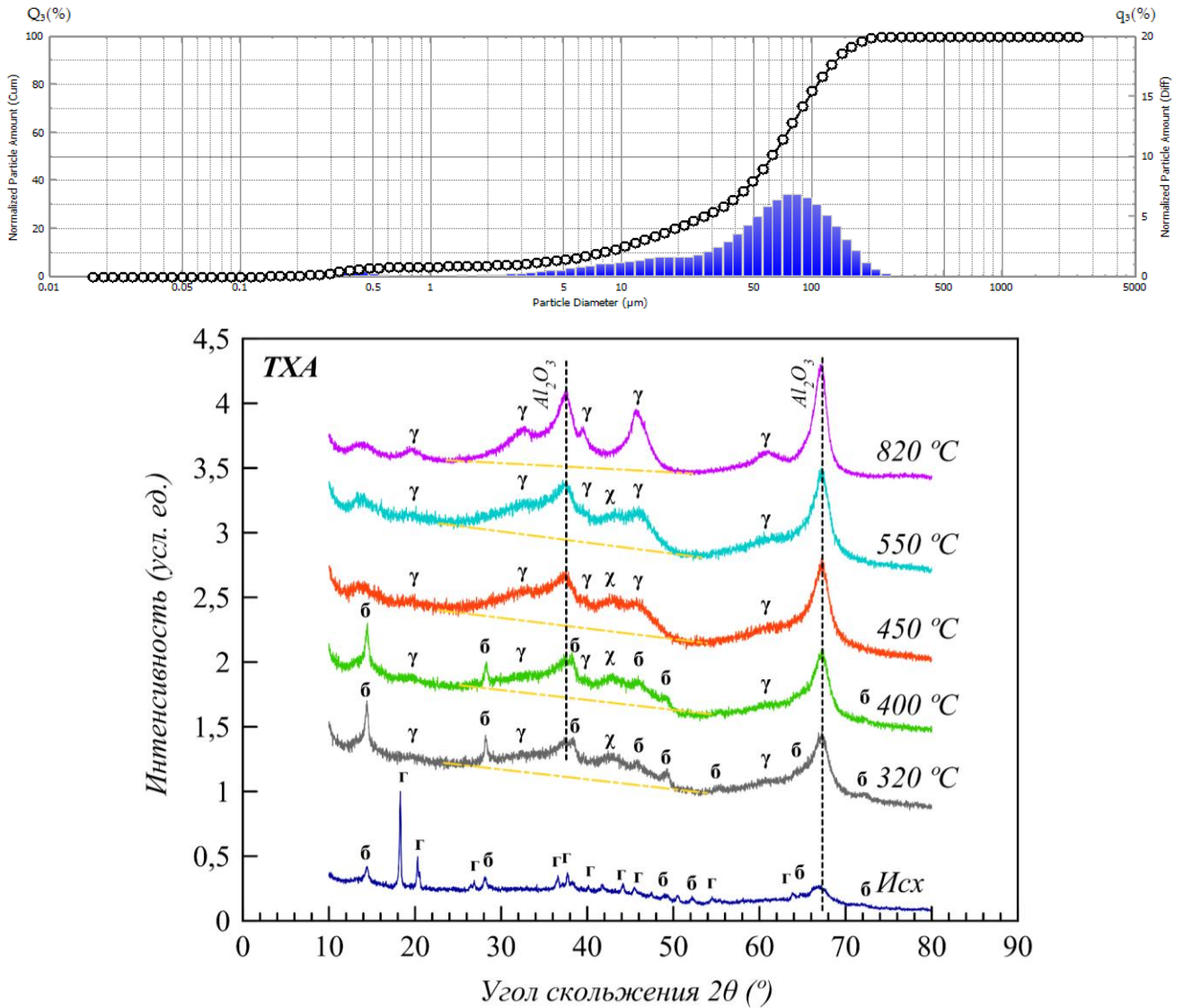


Рисунок И.1 – Распределение частиц по размерам и рентгенофазовый анализ продукта ТХА, исходного и прокаленного при различных температурах (где б – бемит; г – гиббсит; γ – γ -Al₂O₃; χ – χ -Al₂O₃)

Продолжение приложения И

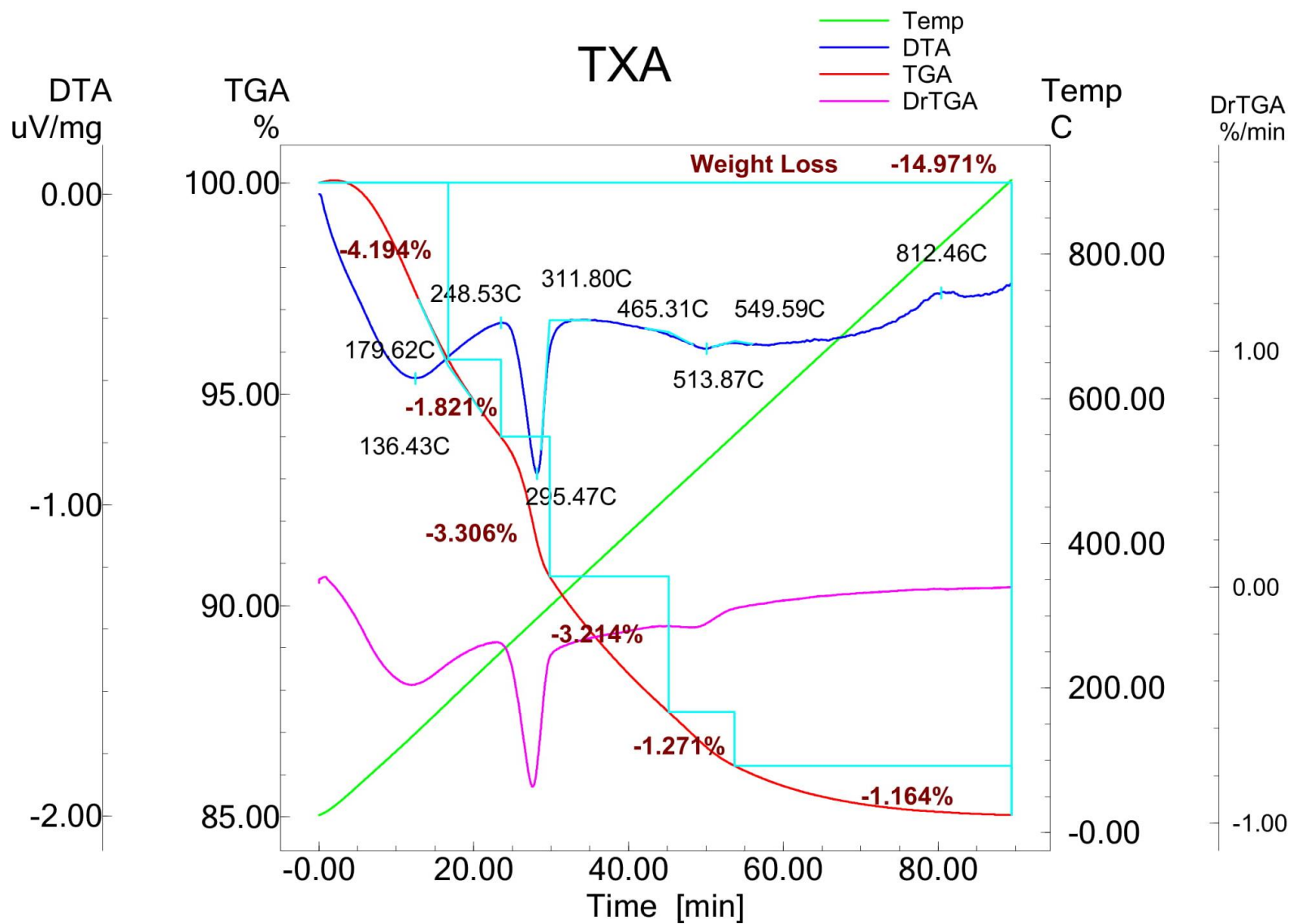


Рисунок И.2 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы продукта TXA

ПРИЛОЖЕНИЕ К

(справочное)

Термограммы исходных веществ

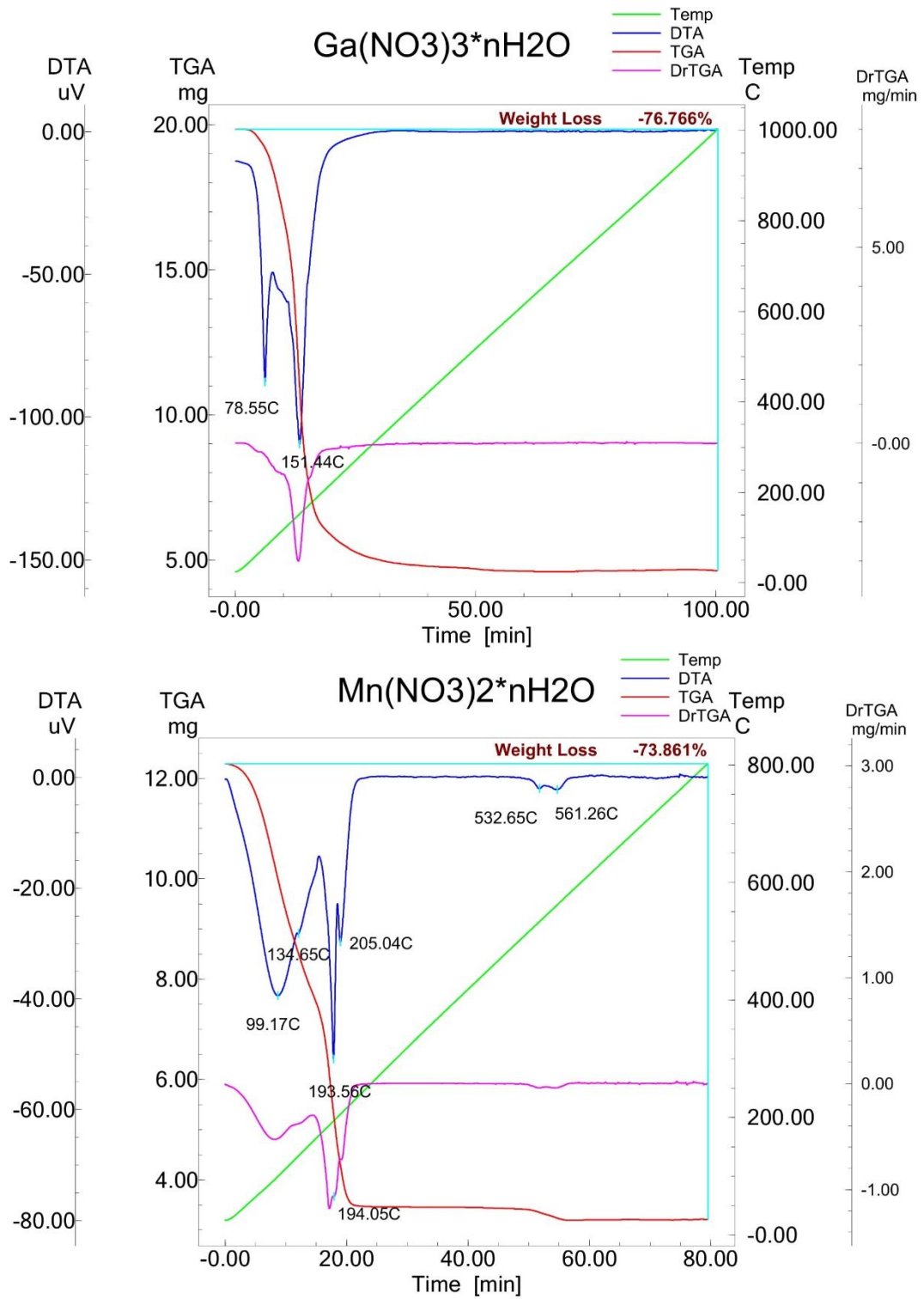


Рисунок К.1 – Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы исходных веществ

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

(справочное)

Составы реакционных газов

Таблица Л.1 – Составы реакционных газов для испытаний

Компонент	ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»			ООО «Чистые газы плюс»	
	Данные хроматографии			Данные хроматографии (мас. %)	Данные по паспорту (об. %)
	мас. %	об. %	мол. %		
Метан	-	-	-	0,009	менее 0,004
Этан	0,0002	0,0004	0,0005	0,005	менее 0,005
Пропан	0,0094	0,0104	0,0123	0,006	менее 0,03
Пропен	–	–	–	0,004	
Изобутан	99,4643	99,4990	99,4720	99,927	более 99,9
Изобутен	0,2904	0,2720	0,3009	0,016	–
н-Бутан	0,1869	0,1800	0,1869	0,025	–
Транс-2-бутен	0,0010	0,0010	0,0011	0,004	–
Цис-2-бутен	0,0002	0,0001	0,0002	–	–
C ₅ -C ₈ алканы	0,0272	0,0216	0,0145	–	–
C ₅ -C ₈ алкены	0,0114	0,0088	0,0066	–	–
N ₂ , O ₂	–	–	–	–	менее 0,01