*На правах рукописи*



**Егорова Светлана Робертовна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ**

**АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ**

**УСЛОВИЯХ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КИПЯЩЕГО СЛОЯ**

**02.00.15– Кинетика и катализ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учѐной степени доктора химических наук**

**Казань – 2018**

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный универ­ситет»

Научный консультант:

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

доктор технических наук, профессор

**Ламберов Александр Адольфович**

**Лихолобов Владимир Александрович**

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки уг­леводородов Сибирского отделения Российской акаде­мии наук, научный руководитель

**Максимов Антон Львович**

доктор химических наук, профессор РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Инсти­тут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Рос­сийской академии наук, директор

**Кутепов Борис Иванович**

доктор химических наук, профессор, Институт нефте­химии и катализа – обособленное структурное подраз­деление федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального иссле­довательского центра Российской академии наук, заве­дующий лабораторией приготовления катализаторов

Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва

Защита диссертации состоится 29 июня 2018 года в 10 часов на заседании диссерта­ционного совета Д 212.080.07, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский нацио­нальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной биб­лиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский техно­логический университет» (<http://www.kstu.ru/event.jsp?id=90974&idparent=0>).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д.68, КНИТУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.080.07 и по e-mail: gulia\_nn@yahoo.com.

Автореферат разослан «\_\_\_» 2018 г.



Ученый секретарь диссертационного совета

Нугуманова Гульнара Наиловна

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы исследования.** Микросферические катализаторы ки­пящего слоя находят широкое применение в нефтехимических процессах де­гидрирования низших парафинов и окислительного хлорирования этилена. Производство катализаторов дегидрирования является наиболее крупнотон­нажным. Только ПАО «Нижнекамскнефтехим» совместно эксплуатирует до 5800 т в год катализатора марки ИМ-2201, получаемого методом распылитель­ной сушки катализаторной суспензии, и 2800 т в год пропиточных катализато­ров нового поколения, получаемых нанесением на алюмооксидный носитель активных компонентов. При этом носитель определяет следующие важнейшие характеристики катализатора:

* прочность гранул и их устойчивость к истиранию которые зависят от ти­па и количества контактов между частицами в грануле, что влияет на расход катализатора на тонну получаемого продукта;
* гранулометрический состав, обеспечивающий требуемую гидродинамику кипящего слоя;
* абразивную активность по отношению к стенкам и внутренним конст­рукциям промышленных реакторов.

Кислотно-основные свойства поверхности носителя в значительной степе­ни влияют на активность и селективность катализатора, что в итоге определяет себестоимость получаемых мономеров и синтетических каучуков.

Наиболее доступным сырьем для синтеза микросферических алюмооксид-ных носителей является гиббсит, который перерабатывают в *у-А1203* через бе-мит или рентгеноаморфный оксид алюминия известными промышленными способами. Как правило, имеющиеся в гиббсите примеси железа (до 0,08 % масс. *Fe203\* кремния (до 0,20 % масс. *Si02),* натрия до (0,60 % масс. *Na20)* не оказывают значительного влияния на эксплуатационные характеристики ката­лизаторов кипящего слоя (дегидрирование изобутана, изопентана).

Одним из промышленных вариантов получения микросферических алю-мооксидных носителей является распылительная сушка золей или гелей псев-добемита, полученного по технологиям переосаждения гиббсита *Щзисъко В.А., 1983]* или гидролиза алкоголятов алюминия *[Mole Т., 1972].* Синтезированные таким образом микросферические носители имеют минимальную абразивную активность, обусловленную сглаженным рельефом гранул. Носители со струк­турой псевдобемита и *у-А1203* часто недостаточно прочны. Это, в совокупности со сложным аппаратурным оформлением технологического процесса, присут­ствием примесей анионов кислот и кислых солей алюминия, большим количе­ством образующихся сточных вод, ухудшает экологию, определяя высокую стоимость носителя, и ограничивает применение технологии в процессах с ки­пящим слоем.

Другим вариантом является получение носителей малоотходными, энерго­емкими методами термохимической *[Saussul К, 1955; Буянов Р.А., 1986],* цен-тробежно-термической активации *[Пинаков В.И., 2004]* гиббсита в неравновес-

3

ных условиях с получением агломератов химически активного рентгеноаморф-ного оксида алюминия с высокой величиной удельной поверхности, устойчи­вых к истиранию в кипящем слое вследствие формирования прочных кристал­лизационных контактов между первичными частицами. Гранулы катализатора характеризуются высокой абразивной активностью, но низкой термической стабильностью, что делает необходимым защиту внутриреакторного оборудо­вания от эрозии и снижает срок их эксплуатации между капитальными ремон­тами.

В отличие от вышерассмотренных, при проведении термического разло­жения агломератов гиббсита в стационарных условиях возможно получение смесей гидроксидов и оксидов алюминия, например, состава *б*ем*т-%-А1203.* Агломераты хотя и сохраняют форму, но обладают низкими показателями прочности и термической стабильности, что не позволяет использовать их в ка­честве микросферических носителей. Однако гидротермальная обработка таких продуктов с целью полного или частичного фазового превращения *%-А12Оз* в бемит позволяет устранить вышеперечисленные недостатки, а также регулиро­вать фазовый состав продуктов, размеры кристаллов, параметры пористой сис­темы и кислотные свойства поверхности, делая возможным получение требуе­мого моно- или гетерофазного микросферического алюмооксидного носителя с высокой прочностью гранул. Поэтому изучение закономерностей формирова­ния свойств бемитного и алюмооксидных носителей для катализаторов кипя­щего слоя, полученных гидротермальной обработкой таких продуктов термиче­ского разложения гиббсита, представляет научный и практический интерес.

**Цель работы.** Разработка физико-химических основ синтеза микросфери­ческих алюмооксидных носителей путем гидротермальной обработки продук­тов термического разложения гиббсита с регулируемыми свойствами для ката­лизаторов кипящего слоя с улучшенными эксплуатационными характеристика­ми.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1) установление закономерностей формирования фазового состава, морфо­
логии и размеров частиц, параметров пористой системы, физико -механических
характеристик продуктов:

* термического разложения агломератов гиббсита при атмосферном давлении;
* гидротермальной обработки индивидуальных гидроксидов (гиббсит) и окси­дов *(х-А1203* и *у-А1203)* алюминия и их смесей с выбором оптимальных условий, обеспечивающих необходимые характеристики бемитных агломератов и алю­мооксидных носителей;
1. определение влияния условий прокаливания продукта гидротермальной обработки на гранулометрический и фазовый состав, физико-механические ха­рактеристики, параметры пористой системы, кислотные свойства поверхности получаемого оксида алюминия с выбором оптимальных условий, обеспечи­вающих необходимые характеристики алюмооксидного носителя;
2. выявление природы активного компонента и оптимизация состава и ка­талитических свойств микросферических алюмохромовых катализаторов де-

4

гидрирования изобутана и изопентана на основе разработанного носителя в ла­бораторных условиях;

4) наработка промышленных партий микросферического алюмохромового катализатора и проведение опытно-промышленных испытаний в промышлен­ных блоках дегидрирования изобутана и изопентана.

**Научная новизна.** Впервые установлены физико-химические основы син­теза микросферических алюмооксидных носителей, полученных гидротермаль­ной обработкой продуктов термического разложения гиббсита.

Разработан способ получения микросферических алюмооксидных носите­лей путем термического разложения агломератов гиббсита и гидротермальной обработки полученных продуктов, позволяющий направленно регулировать фа­зовый состав, структурные и физико-механические характеристики бемитных носителей и оксидов алюминия на их основе.

Впервые установлено распределение фаз в продуктах термического разло­жения гиббсита: формирование ядра мелкокристаллического бемита в объеме агломератов, окружающего его слоя крупнокристаллического бемита и *%-Al2O3* преимущественно в периферийном слое. Параметры пористой системы и ус­тойчивость агломератов к истиранию определяются температурой и длительно­стью термического разложения.

Рассчитаны коэффициенты *(КБм=0,4; КШм=4,9; Kx-Al2O3=4,0; Кг-Al2O3=1,0-2,6),* учитывающие вклад отдельных фаз в величину удельной поверхности и предложен метод ее расчета при известном фазовом составе продуктов терми­ческого разложения гиббсита.

Впервые установлено, что при гидротермальной обработке продуктов тер­мического разложения гиббсита в микросферических бемитных агломератах формируются три типа частиц бемита: каркасный крупнокристаллический, кри­сталлы чешуйчатой формы внутри агломератов и в форме ромбов и параллеле­пипедов на периферии. Чешуйчатый бемит определяет параметры мезопори-стой системы. Образующиеся новые кристаллизационные связи при гидротер­мальной обработке между его частицами чешуйчатого и крупнокристалличе­ского бемитов повышают устойчивость агломератов к истиранию.

Установлено, что фаза *x-Al2O3* в количестве более 4,5 % в составе алюмо-оксидного носителя со структурой *у-Al2O3* увеличивает общую концентрацию кислотных центров в 2,4 раза, сильных кислотных центов с энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль в 4,8-9,3 раза, снижает термическую стабильность алюмооксидного носителя.

Впервые показано, что при гидротермальной обработке гиббсита и *x-Al2O3* в щелочной среде в образующемся бемите при сращивании крупных кристал­лов с формой параллелепипедов и ромбов формируются замкнутые мезопоры диаметром менее 4 нм, вскрытие которых, при прокаливании, увеличивает ве­личину удельной поверхности в 3-7 раз.

Показано, что гидротермальная обработка *у-Al2O3,* включающего рентге-ноаморфный продукт, позволяет получать бемит с формированием после про­каливания фазовооднородного *у-Al2O3* и увеличением количества сильных ки-

5

слотных центров, активности катализаторов в реакции скелетной изомеризации н-бутенов, прочности экструдатов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** На основании про­веденных исследований разработаны:

* физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей с регулируемыми свойствами в условиях гидротермальной обработ­ки продуктов термического разложения гиббсита для катализаторов кипящего слоя с улучшенными эксплуатационными характеристиками;
* микросферические бемитные и алюмооксидные носители с высокой ме­ханической прочностью, термической стабильностью, минимальной абразив­ной активностью и низкой кислотностью поверхности и катализаторы кипяще­го слоя (дегидрирования изобутана, изопентана) на их основе.

Микросферические алюмохромовые катализаторы на основе разработан­ного носителя обеспечивают скорость превращения изобутана 2,33-2,38 мкмоль/(гкат∙с) с селективностью по изобутилену 92-93 % (ВП=49-52 %, ВР=87-89 %); скорость превращения *С5Н12* углеводородов 1,24 мкмоль/(гкат-с) с селек­тивностью по *С5Н10* углеводородам 81 % (ВП=36 %, ВР=83 %).

Промышленное производство микросферического бемитного носителя и катализаторов дегидрирования изобутана и изопентана на его основе реализо­вано на АО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» (г. Менделеевск) производи­тельностью 1000 т в год, на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск) производительностью 2000 т в год. В настоящее время осуществляется увели­чение мощности производства данных катализаторов на ПАО «Нижнекамск­нефтехим» до 5000 т в год.

Опытно-промышленные испытания наработанных промышленных партий микросферического алюмохромового катализатора марок КДИ (ТУ 2173-075-00206457-2007) и КДИ-М (ТУ 217341-001-02066730-2014) проведены в про­мышленных блоках дегидрирования изобутана на ПАО «Нижнекамскнефте­хим» в смеси с катализатором марки ИМ-2201. При эксплуатации катализатора КДИ снижается перепад температуры между верхней и нижней частями реак­тора на 33,5°С, улучшается транспортировка равновесного катализатора по контуру реактор-регенератор, выход изобутилена повышается на 1,5-2,0 %, вы­ход продуктов крекинга снижается на 0,5-0,8 %, селективность по изобутилену возрастает на 5,4 %. Катализатор КДИ-М обеспечивает устойчивый выход изо­бутилена 33-37 %. Выход изобутилена возрастает на 3-4 %, выход продуктов крекинга снижается на ~0,5-1,0 %. Увеличивается межремонтный пробег реак­тора с 270 до 400 суток. Использование этого катализатора индивидуально в блоках дегидрирования изопентана обеспечивает выход метилбутенов до 30 %. Общий расход катализатора в блоках дегидрирования изобутана снижен с 30 до 6-12 кг на тонну изобутилена, в блоках дегидрирования изопентана - с 20 до 4-8 кг на тонну метилбутенов. В настоящее время катализаторы эксплуатируются на ПАО «Нижнекамскнефтехим».

6

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности формирования и распределения фаз, изменения струк­турных и прочностных характеристик при термическом разложении агломера­тов гиббсита.
2. Закономерности изменения структурных, прочностных характеристик, фазового состава при гидротермальной обработке в водной суспензии продук­тов термического разложения гиббсита.
3. Закономерности изменения структурных, прочностных характеристик, кислотных свойств поверхности алюмооксидных носителей при прокаливании как монофазного бемитного носителя, так и в присутствии фазы *%-А1203.*
4. Закономерности фазовых превращений индивидуальных гидроксидов (гиббсит) и оксидов *(х-А1203* и *у-А1203*), многофазных продуктов термического разложения гиббсита при гидротермальной обработке.
5. Способ получения микросферических бемитных агломератов в условиях гидротермальной обработки продуктов термического разложения гиббсита, алюмооксидных носителей на их основе с высокой механической прочностью, термической стабильностью и низкой абразивной активностью и катализаторы дегидрирования изобутана и изопентана на этих носителях.

**Методология и методы исследования.** Методология включала в себя предварительный выбор предшественников алюмооксидного носителя с учетом литературных и патентных данных. Для сохранения целостности и увеличения прочности микросферических гранул применяли последовательную двухста-дийную перекристаллизацию агломератов гиббсита в бемит путем термическо­го разложения и гиротермальной обработки полученного продукта с после­дующим синтезом катализаторов для процессов дегидрирования изобутана и изопентана в кипящем слое.

В качестве методов исследования использовались рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская флуоресценция, совмещенный метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим определением газообразных продуктов разложения (ТГ/ДСК/МС), УФ-вид-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая электронная мик­роскопия (ПЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, эталонная контактная порометрия, лазерная дифракция, температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД), температурно-программируемое восстановление (ТПВ), ЯМР 29Si, ЯМР 27А1, газовая хроматография.

**Достоверность результатов.** Научные положения, выводы и рекоменда­ции, сформулированные в диссертации, логичны и обоснованы эксперимен­тальными данными. Достоверность результатов подтверждается использовани­ем современных физико-химических методов исследования. Обработка резуль­татов опытов проведена с помощью современных информационных средств и программ.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на всероссий­ских, международных конференциях, семинарах. В том числе: IV Российская

7

конференция «Научные основы приготовления катализаторов» (2008, Россия, Новосибирск), 12 и 13 международные конференции молодых ученых, студен­тов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (2008, 2009, Россия, Казань), III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехи­мии» (2009, Россия, Звенигород), I Всероссийская научная конференция «Ме­тоды исследования состава и структуры функциональных материалов (2009, Россия, Новосибирск), IV семинар памяти профессора Ю.И.Ермакова «Молеку­лярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводоро­дов и полимеризации» (2010, Россия, Новосибирск), Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехи­мии и нефтепереработки (2010, Азербайджан, Баку), Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (2010, Россия, Казань), конференция молодых ученых по нефтехимии, посвященной 100-летию проф. К.В. Топчиевой (2011, Россия, Звенигород), Республиканская научно-практическая конференция, посвященная Международному году химии, «Вы­сокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке» (2011, Россия, Нижнекамск), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2011, Россия, Москва), Всероссийская научная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (2011, Россия, Томск), VIII Междуна­родная конференция «Инновационные нефтехимические технологии-2012» (2012, Россия, Нижнекамск), IV Российская конференции «Актуальные про­блемы нефтехимии» (2012, Россия, Звенигород), IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (2012, Россия, Сантк-Петербург), XX Inter­national conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-20» (2012, Netherlands, Luxemburg), VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (2014, Россия, Санкт-Петербург), IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Хи­мия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (2014, Россия, Омск), II Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2014, Россия, Сама­ра), XXI International Conference on Chemical reactors «CHEMREACTOR-21» (2014, Netherlands, Delf), Научно-технологический симпозиум «Нефтеперера­ботка: катализаторы и гидропроцессы» (2014, Россия, Пушкин), European Con­gress on Catalysis EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewa­ble resources (2015, Россия, Казань), V семинар памяти профессора Ю.И. Ерма­кова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практи­ческим приложениям» (2015, Россия, Новосибирск), ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2016, Россия, Екатеринбург), II Международ­ная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (2016, Россия, Казань), X International Conference «Me­chanisms of Catalytic Reactions» (2016, Россия, Светлогорск), всероссийская на­учная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2016, Рос-

8

сия, Иваново), International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (2016, Россия, Санкт-Петербург), ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2016, Россия, Екатеринбург), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2017, Россия, Нижний Новгород), IV Scientific Confe­rence «Boreskov Readings» (2017,Россия, Новосибирск).

**Личный вклад автора** заключается в определении цели и задач исследо­вания, в выборе объектов и методов исследования. Автор обрабатывал, обоб­щал полученные экспериментальные и теоретические результаты, участвовал в анализе и обсуждении результатов, полученных в сотрудничестве с кафедрами и подразделениями Химического института им. А.М. Бутлерова, научно-образовательными и междисциплинарными центрами Казанского федерального университета. Автор принимал участие в организации работ по проведению опытно-промышленных испытаний и производства катализаторов. Вклад авто­ра является решающим во всех разделах диссертационной работы. В ходе вы­полнения работы отдельные ее результаты были представлены в виде двух кан­дидатских диссертаций, выполненных под его руководством.

**Публикации.** Основные результаты диссертации представлены в 35 стать­ях в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для раз­мещения материалов диссертаций, а также в 38 тезисах докладов на всероссий­ских и международных конференциях. Получено 4 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация включает в себя введение, 6 глав, заключение, выводы, список литературы, приложения. Объем работы составляет 393 страницы, включая 149 рисунков, 56 таблиц, список литературы из 310 наименований.

Работа выполнялась согласно планам НИР Казанского государственного университета № 1.11.06 «Физико-химические аспекты процессов катализа, сорбции, комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия. Фунда­ментальное исследование» (рег. № 0120060964), № 1.18.09 «Разработка техно­логии синтеза фазовооднородного алюмооксидного наноструктурного носителя для микросферических катализаторов нефтехимии» (рег. № 01200952915), го­сударственного контракта № 02.G25.31.0053 «Повышение эффективности про­изводства синтетических каучуков путем модернизации технологии получения изобутилена, разработки технологии и организации производства микросфери­ческого катализатора дегидрирования» (2013 г).

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ Введение**

Во введении обоснованы актуальность работы, научное и практическое значение темы исследования, сформулирована цель работы и определены зада­чи исследования. Аргументирована последовательная двухстадийная схема по­лучения бемитного носителя гидротермальной обработкой (ГТО) продукта термического разложения (ТР) гиббсита для последующего синтеза катализато­ров процессов дегидрирования изобутана и изопентана в кипящем слое:

9

*ТР*

*ТО*

23

23

*у - А1(ОН)3* —^-> *у - АЮ(ОН) + z- А120*

*по*

*->у-АЮ*(*ОН) ~~1и~~ ~~>~~у-А120*

-> *у - А1202 + Сг203 + К20*

**Глава 1 Влияние условий термического разложения агломератов гиббсита в атмосфере воздуха на свойства образующегося продукта**

В качестве исходного соединения использовали агломераты (40-180 мкм) гиббсита марки ГД 00, при термическом разложении которого (200-500ºС) формируется многофазный продукт, содержащий остаточный гиббсит (Гб), *Х-А1203,* крупнокристаллический (Бм) и мелкокристаллический (МБм) бемиты, *у-А1203,* образующийся при разложении Бм и МБм (рисунок 1).

100 80 60

 40 20

0 *4* 0

Т=300°С

Т=250°С

Гб

Бм

*Х-А1203*

Бм

\*МБм

*%-А1203*

100 80 60 40 20

0 **£\*\*-\*-**

200 400

Время, мин

600

200 400

Время, мин

600

0

*у-А1203Б"*

0

200 400

Время, мин

600

100 80 60 40 20 0

0

600

200 400

Время, мин

Рисунок 1 - Кинетические кривые превращения гиббсита, образования крупнокристаллического и мелкокристаллического бемитов, *%-А12Оз* и *у-А12Оз*

Внешняя форма частиц в агломератах псевдоморфна кристаллам исходного гиббсита. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллов и кине­тические характеристики реакций, протекающих при термическом разложении гиббсита изменяются в интервалах, приведенных в таблице 1. Кинетические кривые образования фаз (рисунок 1) описываются уравнением Аврами-Ерофеева-Колмогорова *кт=[-1п(1- а)]и*, где *а -* степень кристаллизации фаз Бм,

10

МБм, *А1203, т -* время, *п* - показатель степени. Лимитирующей является стадия образования и роста двумерных зародышей бемита с содержанием межслоевой воды 1,02 моль *Н20* на моль *А1203.*

Таблица 1- Содержание фаз, размеры кристаллов и кинетические характеристи-ки реакций, протекающих при ТР гиббсита

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фаза | % масс. | РФА | *k*, с-1 | *п* | R2 | Еа,кДж/моль |
| Гиббсит | 100-0 | D002=30,2-67,5 нм Diю=27,2-55,0 нм |  |  |  |  |
| Бм | 0-56,0 | D02o=48,5-50,2 нм Di20=38,6-40,4 нм | 6,2-10-6-5,8-Ю-4 | 1,5-2,0 | 0,8807-0,9937 | 62+4 |
| МБм | 0-24,0 | D02o=7,2-17,4hm Di20=23,9-28,9 нм | 5,0-10-5-3,7-Ю-4 | 1,5-2,0 | 0,9581-0,9996 | 94+7 |
| *X-AWs* | 0-32,7 | D44o=15,Ohm D0o4=32,l нм | 8,5-106-4,8-Ю-4 | 1,5-2,0 | 0,9175-0,9666 | 86+6 |
| *У-АІ2О3* | 0-67,3 | D44o=2,5-3,9 нм Doo4=7,7-9,6 нм |

МБм начинает формироваться при 300°С с индукционным периодом -120 мин
(рисунок 1). Он образуется вследствие «фрагментации» части кристаллов гиб­
бсита во внутреннем пространстве агломератов в результате повышения в них
парциального давления паров воды. Это сопровождается уменьшением разме­
ров кристаллов в 2,0-2,2 раза и увеличением количества внутрислоевых
*ОН-групп* на боковых гранях кристаллов, о чем свидетельствует возрастание
площади соответствующей п.п. (у(*О*Я)=3471см"1) на ИК спектрах образцов.
**тг/% \_600% .^ск/,ІГтдт№„,** Доказательством образо-

Рисунок 2 – Результаты ТГ/ДСК/ МС анализа продукта ТР гиббсита (300ºС, 540 мин)

вания МБм является появле­ние на кривой ДСК дополни­тельного эндотермического эффекта при его фазовом превращении в ***у****-****А1****2****0****3****Ш****м* с пиком температуры при 418-426°С с потерей массы до 3,1 %, после которого следует эндотермический эффект, обусловленный фазовым пре­вращением ***Ъш-^у****-****А1****2****0****3Бм* с пиком температуры при 536-550°С (рисунок 2). Об этом свидетельствует уменьшение в *27****А1*** ЯМР спектрах после нагрева образцов до 420°С интенсивности сигнала алюминия в октаэдрическом кислородном окру­жении и увеличение интенсивности сигнала в тетраэдрическом. Бм и МБм со­держат идентичное количество межслоевой воды.

Анализ агломератов и частиц, полученных отслаиванием с их поверхности в режиме кипящего слоя, показал (таблица 2), что МБм концентрируется в

11

большей степени в центральной части, а Бм во всем объеме агломератов. Внешний слой агломератов обогащен кристаллами *%-А1203.*

Таблица 2 - Фазовый состав исходных агломератов и дисперсных частиц (0,2-3,0 мкм), полученных при их истирании в кипящем слое

|  |  |
| --- | --- |
| Фазы | Содержание в образцах (%), полученных термическим разложением (Тпр- т) |
| 250°С - 540 мин | 300°С - 540 мин | 350°С - 240 мин | 400°С - 540 мин |
| Исход­ные | Диспер­сные | Исход­ные | Диспер­сные | Исход­ные | Диспер­сные | Исход­ные | Диспер­сные |
| Гб | 65,0 | 33,9 | - | - | - | - | - |  |
| Бм | 29,0 | 30,0 | 48,8 | 42,5 | 51,0 | 45,8 | 52,9 | 44,0 |
| МБм | - | - | 20,0 | 9,5 | 8,7 | 4,2 | - | - |
| *X-AWs* | 8,0 | 36,1 | 28,1 | 44,9 | 27,5 | 37,2 | 24,3 | 33,2 |
| *У-А1203* | - | - | 3,1 | 3,1 | 12,8 | 12,8 | 22,8 | 22,8 |

Удельная поверхность (SБЭТ) при нагревании агломератов до 300°С возрас­тает до 282 м2/г (рисунок 3) вследствие формирования мезопор диаметром ме­нее 3 нм, а при 600°С снижается до 124 м2/г в результате уширения последних до диаметров более 5 нм.

350

300 **п**

*^-A*/*2O3* (Dmax=2,0 нм)

300

250

250

200

200

150

150

Бм (Dmax=3,9 нм)





100 **-**

100

50

50

0

20 40 60

Концентрация фазы, % масс.

4 -

0

400 Т, оС

Рисунок 3 - Зависимости удельной поверхности от температуры разло­жения гиббсита в течение, мин: 1 – 60, 2 – 180, 3 – 300, 4 - 420

200

300

500

600

0

Рисунок 4 - Зависимости интен-сивностей максимумов на диф­ференциальных кривых распределения удельной поверхности от концентрации фаз в образцах

Для всех фаз рассчитаны коэффициенты, учитывающие величину поверх­ности, которая обеспечивается единицей массы образующегося соединения алюминия. Для Бм *(КБм=0,4\* МБм *(КШм=4,9)* и *%-А1203 (Кх\_А12Оз=4,0)* получен­ные коэффициенты позволяют рассчитать с высокой точностью (R2=0,9951) ве­личину поверхности продуктов термического разложения гиббсита при извест­ном фазовом составе. В большей степени удельная поверхность определяется фазами *%-А12Оз* с порами-микрощелями диаметром 2,0 нм и МБм с порами диа­метром 3,1 нм (рисунок 4).

12

В интервале 250-600°С мезопоры и макропоры подвергаются трансформа­циям по единому механизму. По данным эталонной контактной порометрии и СЭМ в гиббсите и продуктах его термического разложения одновременно с ме-зопорами образуются макропоры в области диаметров от 50 до 2000 нм (рису­нок 5) в количестве 5-11 % от общего объема пор.



250°С 300°С

350°С
**■о** 400°С

450°С

95

90

85

80

75

70

0 100 200 300 400 500 600

Время, мин

65

Рисунок 6 – Влияние температуры и длительности ТР гиббсита на ус­тойчивость агломератов к истира­нию

Рисунок 5 – Дифференциальные поро-граммы гиббсита (1) и продуктов ТР: 300ºС, 540 мин (2); 350ºС, 540 мин (3); 400ºС, 540 мин (4); 500ºС, 300 мин (5); 550ºС, 60 мин (6); 600ºС, 60 мин (7)

Они заполняют все внутреннее пространство агломератов. Максимальный при­рост объема макропор отмечается при 550-600°С, что приводит к снижению ус­тойчивости агломератов к истиранию (RA) на 19-21 % (рисунок 6).

Таблица 3 – Оптимальные условия термического разложения агломератов гиб-бсита

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Условия | Состав продукта, % масс. | SБЭТ,м2/г | V, см3/г | RA,% |
| Т, **°**С | **Т**, мин | Бм | МБм | *Х-ЛІтРз* | *у-А120*МБм |
| 300 | 300 | 46 | 21 | 31 | 2 | 282 | 0,19 | 87 |
| 350 | 120-180 | 47-48 | 16-19 | 31 | 4-6 | 212-223 | 0,20 | 86-87 |
| 400 | 60 | 46 13 **|** 29 | 9 | 219 | 0,21 | 85 |

13

Наибольшей устойчивостью к истиранию обладают образцы, полученные при 250-400°С. На основании этого определены оптимальные режимы, обеспечи­вающие полное разложение гиббсита до бемита и оксидов алюминия с наи­меньшим снижением устойчивости агломератов к истиранию в кипящем слое (таблица 3).

**Глава 2 Закономерности кристаллизации бемита при гидротермальной**

**обработке агломератов индивидуальных фаз гиббсита, *%-А12Оз, у-А12Оз***

**и продуктов термического разложения гиббсита**

Для выявления закономерностей формирования фазового состава, порис­той системы при гидротермальной обработке моногофазных продуктов терми­ческого разложения гиббсита, обеспечивающих необходимые эксплуатацион­ные характеристики бемитного носителя, изучено ее влияние на свойства инди­видуальных фаз гиббсита, *%-А1203 и у-А1203.*

**2.1 Влияние условий гидротермальной обработки гиббсита на свойства**

**агломератов бемитного носителя**

ГТО агломератов гиббсита проводили при 180-210°С в течение 240 мин в водной суспензии при соответствующем давлении насыщенных паров воды, массовом соотношении гиббсит:вода=1:5 с перемешиванием со скоростью 500 об/мин в автоклаве. Значение рН исходной суспензии гиббсита составляло 10,5, добавлением раствора уксусной кислоты достигали рН=6,0-8,0.

По данным РФА и ТГ/ДСК/МС анализа продуктом ГТО гиббсита является бемит с размерами кристаллов от 35,9 до 82,7 нм (рисунок 7).



На ДСК-кривых образцов с содержанием бемита более 25 % масс. отмечается выраженный эндотермический эффект с пиком температуры при 396-407°С (рисунок 8), обусловленный выделением воды, капсулированной в замкнутых

14

порах диаметром менее 4 нм, при вскрытии которых величина удельной по­верхности возрастает до 7 раз без изменения объема пор (таблица 4). Такое от­несение подтверждается исчезновением эффекта на кривой ДСК после повтор­ного нагрева образцов до 400°С. По данным РФА и *27А1* ЯМР спектроскопии при этом фазового превращения Бм***-^у****-****А1****2****0****3* не происходит.

Таблица 4 – Влияние условий ГТО гиббсита на параметры пористой системы и устойчивость агломератов к истиранию

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Условия ГТО | С(Бм), % масс. | SБЭТ,м2/г | Dmax, нм | dV/dDп, **хЮ**5 см3/г-нм | RA,% |
| Т,°С | **Т**, мин | рН |
| Гиббсит исходный | - | <0,5 | 3,77,0-10,0-50,0 | 0,6 0,2 0,1 | 92 |
| 190 | 180 |  | 100,0 | 1,3 | 2,63,9-20,0-300,0 | 87,7 53,85,7 | 0 |
| 200 | 120 | 100,0 | 1,2 | 2,33,9-20,0-200,0 | 44,0134,04,0 | 0 |
| 210 | 30 | 100,0 | 0,9 | **2,4 3,9**-8,0-200,0 | **35,3 43,3**6,6 | 0 |
| 30\* | 6,3 | **2,1****2,3****3,9**-8,0-200,0 | **163,8****71,2 227,6**10,1 | 0 |

Примечание. \* - после дополнительного нагрева до 400 **°**С (10 °С/мин)

Кинетические кривые образования бемита описываются уравнением Ав-рами-Ерофеева-Колмогорова (R2=0,8958-0,9902). Показатель степени в уравне­нии *п=3* указывает на рост трехмерных зародышей бемита, что подтверждается данными СЭМ - кристаллы приобретают форму ромбов и параллелепипедов. Кажущаяся энергия активации процесса составляет 172+7 кДж/моль. Повыше­ние температуры ГТО и рН суспензии ускоряют фазовое превращение гиббсита в бемит (рисунок 9), которое осуществляется по механизму растворения-осаждения. В интервале 180-210°С (рН=10,5) скорость образования бемита воз­растает более чем в 20 раз, а с повышением рН суспензии (190°С) - в 1,5 раза. Полное фазовое превращение гиббсита в бемит осуществляется при 190°С че­рез 180 мин, при 200°С через 120 мин; при 210°С через 20 мин (рисунок 9). В первую очередь фазовому превращению подвергаются частицы гиббсита меньшего размера, а затем - большего (рисунок 10), что отражается в ступенча­том характере кинетических кривых. Процесс сопровождается по данным ИК спектроскопии и СЭМ интенсивным расслаиванием кристаллов гиббсита по плоскости (001) с образованием множества слоев толщиной -20-100 нм и тре­щин между ними шириной -10-50 нм, с выделением анионов *[А1(ОН)4]~* в рас­твор, в котором концентрация атомов алюминия достигает 0,01-1,06 ммоль/л.

15



***о*** 190°С

100

80

60

 40

20

**о**

**о**

**о**



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ии - | \_/^ | —• |
| 80 60 40 | ***1*»*****ЛЬ****У її*pH=10,5/,f***у/*** |  |
| 20 ***і*** | У>£ рН=6,0 |  |

100 200

**X**, мин

б

300

100

300

200

**т**, мин

а

Рисунок 9 - Кинетические кривые образования бемита при ГТО гиббсита при различных температурах и рН=10,5 (а); при Т=190°С и различных значениях рН суспензии (б)

Последние идентифицируются в спектрах *27А1*ЯМР фильтратов суспензий гид-роксидов алюминия появлением сигнала с «5=80,7 м.д. Анионы *[А1(ОН)4]~* взаи­модействуют с протонами гидроксильных групп на плоскостях гиббсита с по­следующим формированием зародышей бемита и их ростом, вследствие чего продуктах ГТО величина Ббэт составляет **~**1 м2/г, объем пор не превышает 0,01 см3/г и распределяется в открытых мезо- макропорах диаметром 2,3-7,0 нм и -10,0-300,0 нм (таблица 4).

Гиббсит

Гиббсит

Гиббсит и зародыши бемита



ГТО

(001)

***ШЯ***

ГТО

[Al(OH)4]- в

растворе

(001)

***^р***

**3^**

+ [Al(OH)4]-в растворе

Рисунок 10 – Схема фазового превращения гиббсита в бемит в гидротермаль­ных условиях в водной суспензии

Неупорядоченное распределение в агломератах крупных, не образующих проч­ных связей, частиц бемита обуславливает снижение их устойчивости к истира­нию и не позволяет использовать продукт ГТО гиббсита для получения микро­сферических носителей катализаторов.

**2.2 Влияние условий гидротермальной обработки** *%****-****А1****2****0****3***

**на свойства бемита**

*%-А1203* получали термическим разложением (550ºС, 180 мин) диспергиро­ванного гиббсита. ГТО порошка *%-А1203* проводили в автоклаве в водной сус­пензии при 150-200ºС, рН=4,0-9,2 аналогично ГТО гиббсита. Пробы отбирали в

16

режимах подъема температуры до заданной и в изотермическом – после дости­жения температуры.

20 10

Продуктами ГТО являются гиббсит (до 16,8 % масс.) и бемит. Благоприят­ные условия кристаллизации гиббсита - 120-160ºС в режиме подъема темпера­туры и рН=4,0 (рисунок 11).

Режим

20

Изотермический режим

Режим Изотермический режим

pH=9,2

T=190°C

подъема

15

10

T=150°C

pH=4,0

5

5

T=190°C

\T=180°C

0

0

температуры

(0) (**30**) (60)0 30 60 90 120 150 180

x, мин

(**0**) (30) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

x, мин

100 подъема

температуры

80 60

40

20

0

Т=150°С

100 80

40

20

0

 60

Режим Изотермический режим Т=200°С

-♦■-■ jt—ХТ=190°С ^ВТ=180°С

подъема \_..\_.: ♦

температуры

рН=9,2ф

(0) (**30**) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

х, мин

Режим Изотермический режим рН=8,0

Н=6,0

-+ рН=4,0

(0) (**30**) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

х, мин

Рисунок 11 - Зависимости содержания гидроксидов алюминия в продуктах ГТО *%-А12Оз* от длительности процесса при различных температурах и рН суспензии

С ростом температуры и рН суспенизи *%-А1203* подвергается фазовому пре­вращению в бемит, содержание которого в изотермическом режиме при 190-200°С и рН=8,0-9,2 достигает 89-97 % масс. Значительное увеличение доли бе-мита в отсутствие гиббсита указывает на то, что оба гидроксида алюминия кри­сталлизуются одновременно параллельными маршрутами.

На ПЭМ микрофотографиях (рисунок 12) гиббсит и бемит идентифициру­ются, как непористые частицы. Первый в виде гексагональных пластин, второй - параллелепипедов. *%-А12Оз* представляет собой тонкие пористые пластины не­правильной формы с порами диаметром -2-5 нм.

Варьирование рН суспензии позволяет регулировать морфологию и разме­ры кристаллов бемита. В щелочной среде образуются крупные (D02o=49-85 нм, D12o=39-64 нм) кристаллы преимущественно в форме ромбов и параллелепипе-

17

дов (рисунок 13, а).



а б в

Рисунок 12 – ПЭМ микрофотографии продукта ГТО *χ-Al2O3* (С(*χ-Al2O3*)=63,0 % масс., С(Бм)=31,0 % масс., С(Гб)=6,0 % масс.) с выбранными участками поверхности для дифракции электронов: а – *χ-Al2O3*, б - гиббсит, в – бемит

По мере увеличения содержания бемита и размеров его кристаллов сни­жаются величины удельной поверхности с 253 до 5-15м2/г, объема мезопор с 0,42 до 0,03-0,05 см3/г. На всех этапах формируются также замкнутые мезопоры

диаметром менее 2,5 нм, представляющие собой промежутки между плотно упакованными частицами бемита с капсулированной в них водой.



а б в

Рисунок 13 - Снимки СЭМ продуктов ГТО *x-AWl*: а - 200ºС, 150 мин, рН=9,2;

б - Т=190ºС, т=180 мин, рН=4,0; б - 190ºС, 60 мин, рН=4,0

В кислой среде образуются только пластинчатые (рисунок 13, б) кристал­лы бемита значительно меньшего размера (D020=27-32 нм, D120=28-32 нм) с от­крытыми мезопорами диаметром 3,7-7,5 нм, вследствие чего величины удель­ной поверхности и объема мезопор снижаются в меньшей степени – до 155 м2/г и до 0,33 см3/г соответственно. Получению пластинчатых кристаллов в кислой среде способствует адсорбция анионов *СН3СОО-* на плоскостях бемита. Катио-

18

ны натрия, выделяющиеся в водную суспензию из *%-А12Оз,* не ограничивают рост трехмерных кристаллов бемита.

Кристаллы бемита (гиббсита) растут слоями в виде ступенчатых террас на поверхности частиц *%-А1203* (рисунок 13, в), что указывает на механизм их фор­мирования через растворение оксида с образованием центров кристаллизации и кристаллобразующих комплексов с их последующим встраиванием в поверхно­стный слой зародышей образующейся фазы.

Таким образом, ГТО в водной суспензии позволяет осуществить почти полное фазовое превращение *х-АЬ03* в крупнокристаллический бемит. Варьи­рование температуры, длительности и рН суспензии позволяет регулировать морфологию частиц, параметры пористой системы получаемого продукта.

**2.3 Влияние условий гидротермальной обработки** *у****-****А1****2****0****3***

**на свойства бемита**

*у-А1203* получали прокаливанием (550°С, 120 мин) порошка псевдобемита. ГТО *у-А1203* проводили при 150-200°С, рН=4,0-9,5 аналогично ГТО гиббсита и *%-А1203.* Основным продуктом во всех режимах является бемит, содержание ко­торого при 180-200°С через 180 мин достигает 89,4-99,8 % масс, а при 15 **°**С -не превышает 54,5 % масс. (рисунок 14).

pH=gj

,рН=6,0 ■рН=7,3

Т=190°С

100 80 60 40 20 0

|  |  |
| --- | --- |
| Режим | Т=200°С |
| подъема *, ^\** ^—- ^\_ 8 |
| ***/* ^-"^ А^^~0"^^\*** |
| температуры,- *,/\*■* ^-^ \_  |
|  |  |
|  | */ /\*,'* |
|  | ***:* ♦ а / *'*** |
|  | ***1 у '* о** |
| ***і*** / | ' Z/T=190°C Т=150°С |
| **.■ і** / | / —  |
| / */* | >'• |
| ***я/*** |  |
| ***'¥*** | *•\*'•* |
| *://* ' | і ^' |
| ***f/s*** | рН=7,3 |
| ***№-'*** | Изотермический режим |
| ***(.г/,* , А**  |  |

(0) (30) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

X, мин

100 80 60 40 20

0 \*^»

(0) (30) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

X, мин

Рисунок 14 - Зависимости содержания бемита в продуктах ГТО *у-А1203* от дли­тельности процесса при различных температурах и рН суспензии

Повышение рН суспензии с 4,0 до 9,5 способствует увеличению доли бемита. В режиме подъема температуры при Т\*129-172ºС и рН=9,5 формируется также байерит (до 4,9 % масс.) с примесью гиббсита, что обусловливается высоким значением рН суспензии. Оба гидроксида кристаллизуются одновременно па­раллельными маршрутами также по механизму растворения-осаждения. Кри­сталлы новой фазы растут послойно с образованием ступенчатых террас на час­тицах оксида (рисунок 15, а).

19







а б в

Рисунок 15 - Снимки СЭМ продуктов ГТО *у-А1203:* а - 180°С, 30 мин, рН=7,3; б - 190°С, 180 мин, рН=9,5; в - 190°С, 180 мин, рН=4,0

Растворению в первую очередь подвергаются частицы *γ-Al2O3* наименьшего размера в составе фрагментов, не образующих прочной связи и/или не встроен­ных в структуру крупных частиц оксида, на что указывает увеличение размеров ОКР непревращенного *γ-Al2O3* в составе продуктов (рисунок 16). Размеры ОКР образующегося бемита возрастают с увеличением величины рН водной суспен­зии и его содержания (рисунок 17).

60 50 40 30 20 10 0

12

9



(440) (004)

 6

3

0

0 20 40 60 80 100

С(у-А1203), % масс.

Рисунок 16 - Зависимости размеров ОКР *у-А1203* от его содержания в продуктах ГТО

рН=6,0-9,5

(020) (120)

(020) (120)

рН=4,0

100

20 40 60 80

С(Бм), % масс.

Рисунок 17 – Зависимости размеров ОКР бемита от его содержания в продуктах ГТО и значения рН водной суспензии

Независимо от температуры и рН суспензии при фазовом превращении *у-А1203* до 30-70 % масс. зародыши бемита растут только до пластинчатых частиц (ри­сунок 15, б), которые с увеличением длительности ГТО в нейтральной и ще­лочной средах и доли бемита объединяются в трехмерные блоки путем «сшив­ки» с образованием водородных связей между поверхностными *А1-ОН* группа­ми (рисунок 15, б). Кислая среда, вследствие адсорбции *СН3СОО~* анионов на плоскостях бемита, препятствует этому процессу (рисунок 15, в).

Величина удельной поверхности продукта ГТО поверхности определяется остаточным содержанием *у-А1203* и бемита, вклад которого значительно мень­ше. При полном фазовом превращении *у-А1203* в бемит поверхность снижается

20

с 207 до 22-30 м2/г, а объем пор – с 0,64 до 0,27 см3/г. Замкнутые мезопоры вследствие неплотной упаковки пластинчатых частиц в пакетах не образуются. Диаметр пор определяется размером участвующих в их формировании частиц (таблица 5).

Таблица 5 - Влияние условий ГТО *у-А1203* на размеры частиц и пористую сис-
тему бемита **^^**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, **°**С | рН | С(Бм),% | D020,HM | Di20,HM | Длиначастиц,нм | Диаметр пор, нм | V, см3/г | Упаковка |
| 150-200 | 4,0-7,3 | 40-60 | 12,7-41,0 | 17,0-31,8 | 20-100 | 3,1-9,5 | 0,52-0,60 | первичные частицы |
| 180-200 | 4,0-9,5 | 60-90 | 21,8-44,5 | 23,1-38,4 | 60-150 | 10,2-37,0 | 0,40-0,55 | вторичные частицы |
| 180-200 | 6,0-9,5 | >90 | 44,5-47,7 | 38,4-40,5 | 90-270 | 65,8-72,6 | 0,27-0,46 | пакеты |

Таким образом, ГТО *у-А1203* в водной суспензии позволяет осуществить его полное фазовое превращение в крупнокристаллический бемит. Варьирова­ние температуры, длительности и рН суспензии позволяет регулировать разме­ры, упаковку частиц и параметры пористой системы получаемого продукта.

**2.4 Влияние условий гидротермальной обработки продукта термического разложения гиббсита на свойства агломератов бемитного носителя**

Исходными являлись агломераты продукта термического разложения гиб­бсита, полученные в оптимальных условиях, состава: С(Бм)=43,0 % масс, С(МБм)=14,6 % масс, *С(х-(у-)А1203)=А2£* % масс, с величинами SB3t=223 м2/г, V=0,20 см3/г, диаметром пор 2,0-3,9 нм, RA=85,5 %. ГТО продукта термическо­го разложения гиббсита проводили при 180-200°С, рН=4,0-10,5 аналогично ГТО гиббсита, *%-А1203* и *у-А1203.*

Основным продуктом ГТО является крупнокристаллический бемит (D02o=38,7-52,7 нм, Di20=33,3-47,9 нм), который интенсивно кристаллизуется при 190-200°С (рН=9,5), достигая 98,4-100 % масс (рисунок 18). Снижение температуры и рН суспензии замедляет его образование и способствует кри­сталлизации более мелких частиц (D02o=37,6-38,7 нм, Di20=30,4-33,3 нм). Фор­мирование гиббсита (до 3,8 % масс.) отмечается только при 120°С.

Доля крупнокристаллического бемита возрастает как вследствие совер­шенствования структуры и укрупнения частиц МБм, так и фазового превраще­ния оксидов алюминия по схеме:

*Х(у) - А1203 ~~гто~~ ~~>~~Бм(кр) <-™—МБм*

Крупнокристаллический бемит при фазовом превращении *х-(у-)А1203* формиру­ется по механизму растворения-осаждения аналогично индивидуальным окси­дам.

21

рН=4,0

**, +**

рН=6,0 рН=9,5

**А**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 15 **і** | Режим подъема \гемперат^ | Изотермический режим **ф**ы ***и*** рН=9,5 |
| 10 **-**5 **-** |  | **> о "V ----\*.** Т=180°С**^\? ~~o---cr^T**=190**''<:t****А А** |

1*0* 5

0

 Режим Изотермический режим 15 ***if*** подъема

100

рН=8,0 рН=6,0 рН=4,0

Т=180°С

(0) (**30**) (60)0 30 60 90 120 150 180

**X**, мин

а

Т=190°С

Режим Изотермический режим
100 **- -L** Т=200°С

80

60

40

(0) (**30**) (60)0 30 60 90 120 150 180

**X**, мин

б

Режим Изотермический режим оН=9 5

***'У\****

подъема **н**

температуры

80

60

40

**А-**

Рисунок 18 – Зависимости содержания бемита от длительности процесса ГТО продуктов ТР гиббсита при различных температурах и рН суспензии

(0) (30) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

**X**, мин

в

(0) (30) (6**0**)0 30 60 90 120 150 180

**X**, мин

г

В зависимости от фазового состава предшественника в получаемых бемит-ных агломератах идентифицируются три типа частиц, отличающихся морфоло­гией частиц и фазой предшественника:

* каркасный крупнокристаллический бемит блочной структуры с кристал­лами с формой параллелепипедов, образующийся на стадии термического раз­ложения гиббсита по реакции твердофазного превращения и при укрупнении кристаллов мелкокристаллического бемита;
* крупнокристаллический бемит внутри агломератов с кристаллами че­шуйчатой формы размером ~50-500 нм, формирующийся при фазовом превра­щении *x-(y-)Ah03* путем плотной стыковки фрагментов стержневидной формы толщиной ~10-50 нм (рисунок 19), образованных послойной упаковкой кри­сталлов ромбовидной формы (рисунок 20). Форма частиц обусловлена ограни­ченным внутренним объемом агломератов, препятствующим росту трехмерных частиц;
* периферийный бемит с кристаллами в форме ромбов и параллелепипедов, сформированный на внешней поверхности агломератов при фазовом превраще­нии *х-(у-)А1203.*

Кристаллизация и рост чешуйчатого бемита обусловливает снижение ве­личины удельной поверхности с 223 до 9-13 м2/г, объема пор с 0,20 до 0,07-0,08

**22**

см3/г вследствие исчезновения тонких мезопор диаметром 2,2 и 3,5 нм и фор­мирования новых пор диаметром от 20 до **>** 100 нм.



Рисунок 19 - Снимок СЭМ внут­ренней поверхности агломера­тов, полученных ГТО продукта термического разложения гиб-бсита (190°С, 120 мин, рН=8,0, С(Бм)=91,5 %)



Рисунок 20 - ПЭМ микрофотография образца, полученного ГТО продукта тер­мического разложения гиббсита с участком поверхности для дифракции электронов индивидуальной структуры

Низкая величина порометрического объема определяется плотной упаковкой частиц бемита, что способствует образованию дополнительных кристаллизаци­онных связей между частицами каркасного и чешуйчатого бемитов. Это приво­дит к упрочнению агломератов с увеличением устойчивости к истиранию в ки­пящем слое с 86 до 90-98 %.

Таким образом, ГТО продукта термического разложения гиббсита в вод­ной суспензии позволяет осуществить полное фазовое превращение ***%****-(****у****-)****А1****2****Оз*** в крупнокристаллический бемит чешуйчатой формы с увеличением прочности агломератов. Варьирование температуры, длительности и рН суспензии позво­ляет регулировать размеры частиц и параметры пористой системы получаемых агломератов бемита.

**2.5 Абразивная активность микросферических носителей**

Абразивная активность разработанного монофазного бемитного носителя составляет 0,121 г/(м2∙ч), сопоставима с абразивной активностью исходного гиббсита (0,120 г/(м2∙ч) и с алюмооксидным носителем, полученным методом распылительной сушки алюмогелей (0,105 г/(м2∙ч). Это обусловлено малой плотностью выступов над поверхностью гранул и высокой прочностью кри­сталлизационных контактов между первичными частицами в агломератах. По­лученные значения в 3,5 раза ниже абразивной активности продуктов термохи­мической активации гиббсита и катализаторов на их основе.

**Глава 3 Зависимость свойств микросферических алюмооксидных носителей от фазового состава агломератов**

В связи с тем, что при эксплуатации в процессах дегидрирования парафи­нов микросферические катализаторы подвергаются окислительной регенерации с возможностью локальных перегревов до 900-1100°С, особое значение имеет

23

термическая стабильность алюмооксидного носителя. При этом параметры его пористой системы, кислотные свойства поверхности самым существенным об­разом влияют на селективность катализатора. Для выявления влияния фазы */-А1203* в составе агломератов бемита на эксплуатационные характеристики (пористая система, устойчивость к истиранию) микросферических алюмоок-сидных носителей проводили исследование их термической стабильности и ки­слотных свойств поверхности.

**3.1 Термическая стабильность**

В качестве исходных использовали монофазный бемитный носитель Б-6 (195°С, т=180мин, рН=9,5) и двухфазный Б-5, содержащий фазу**/***-***,4/^** в коли­честве 25 % масс. (200°С, т=60мин, рН=9,5). Для сравнения использовали про­дукт термохимической активации гиббсита, содержащий 36,6 % масс, остаточ­ного гиббсита, 6,0 % масс. бемита, 57,7 % масс. *р-А1203* (Т-1) и его гидратиро-ванную в течение 24 ч при 80ºС и рН=3,0 форму (Т-2), в котором содержание гиббсита возросло до 54,1 % масс, бемита - до 34,7 % масс. вследствие фазово­го превращения *р-А1203.* Термическую обработку проводили при 600-1100°С (60 мин). Фазовое превращение монофазного и двухфазного носителей осуще­ствляется по схемам:

*у - АЮ(ОН) 60~~^~~~~m~~*0*~~c~~ ~~>~~у- Al203 ~~m~~*0*~~c~~ ~~>~~S(r) ~ Al203 ~~ww~~*0*~~c~~ ~~>~~8*(*в) - Al203 ~~u~~*00*~~c~~ ~~>~~®(a) - Al203*

*Г - AlO(OH) + x- Al203* 600~~"~~800~~f~~*C* ~~>~~ *у - Al203 +%- Al203* ~~wc~~ ~~>~~ *5(j*)(*k) - Al203* 1000~~pc~~ *~~>~~S(6)(k) - Al203* 1100~~P~~*C ~~>~~&(а)(гс) - Al203*

Для всех образцов процесс сопровождается уменьшением линейных размеров агломератов без их диспергирования. Степень усадки (относительное измене­ние среднего диаметра агломератов) ограничивается температурами образова­ния низкотемпературных *у-А1203, г]-А1203,/-А1203,* (I область - до 600°С) и высо­котемпературных *к-А1203, а-А1203* (II область - от 600 до 900-1000°С; III область - > 900-1000°С) оксидов алюминия (рисунок 21). В областях I и III отмечаются наибольшее уменьшение диаметров агломератов - степень усадки составляет 8-16 % и 14-25 % соответственно. В промежуточной II области диаметры агломе­ратов изменяются незначительно вследствие полиморфных превращений в ок­сидах. До 600°С усадка осуществляется по механизму диффузионного сколь­жения кристаллов вдоль соприкасающихся плоскостей. До 900°С при наличии в образцах */-А1203* усадка протекает вследствие коалесценции пор и спекания по механизму поверхностной диффузии, а до 1100°С - коалесцентного спекания пор. Плоскопараллельное взаимное расположение крупных кристаллов бемита обусловливает минимальную усадку агломератов монофазного носителя. Ре­лаксация механических напряжений, возникающих при взаимном перемещении частиц в их объеме, обеспечивает максимальную устойчивость к истиранию до

24

30 25 20 15

 10 5

0

800-900°С. Наличие мелкокристаллического *х-А1203* с системой цилиндриче­ских пор, увеличивающей число степеней свободы кристаллов, обусловливает наибольшую степень усадки.

II

100

III

Б-5

**/** Т-2 **/ */*** Т-1

***м*** *рБ-6*

Б-6 Т-1

Т-2 Б-5

90

 80



I

70

60

200 400 600 800 1000 1200

Т, оС

а

0

200 400 600 800 1000 1200

Т, оС

б

0

Рисунок 21 - Зависимости степени усадки (а) и устойчивости агломератов к ис­тиранию (б) от температуры прокаливания (dср - средний диаметр агломерата)

Для промышленного производства микросферических катализаторов ки­пящего слоя с целью обеспечения термической стабильности по прочностным характеристикам и гранулометрическому составу оптимально применять алю-мооксидные носители без *x-Ah03,* обеспечивающие при изотермической вы­держке наименьшие усадку и снижение стойкости гранул к истиранию.

**3.2 Кислотные свойства поверхности**

Фазовый состав бемитных агломератов отражается на кислотных свойст­вах поверхности получаемых прокаливаем при 600-1000°С (120 мин) образцов алюмооксидных носителей, которые анализировали методом температурно-программируемой десорбции *Ж3* (таблица 6).

Таблица 6 - Влияние температуры прокаливания (120 мин) на свойства алюмо­оксидных носителей

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, °С | Фаза | мкмоль NH3/г | N (Ed>150 кДж/моль), мкмоль NH3/г | SБЭТ, м2/г | V, см3/г |
| 600-800 | *У-А1203* | 36,6-148,1 | 2,2-14,3 | 50-126 | 0,20-0,26 |
| 900-1000 | *у(ё)(в)-А120з* | 6,0-18,2 | 0 | 35-48 | 0,20-0,21 |

Повышение температуры прокаливания и вышеописанные полиморфные пере­ходы в оксидах сопровождаются снижением величин удельной поверхности и общей кислотности алюмооксидных носителей, уменьшением концентрации наиболее сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль с 14,3 до нуля.

25

Для изучения влияния фазы *%-А12Оз* на кислотные свойства поверхности алюмооксидных носителей использовали в качестве предшественников агломе­раты бемита монофазного (190°С, 180 мин, рН=10,5) и двухфазных с содержа­нием *%-А12Оз* от 31,5 до 4,5 % масс (160°С, 120-180 мин, рН=9,5), в которых по­сле прокаливания при 700°С присутствующий бемит подвергался фазовому превращению до *у-А12(Э3* (таблица 7).

Таблица 7 - Влияние содержания *%-А1203* в составе алюмооксидных носителей
на параметры пористой системы и кислотные свойства поверхности

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав, % масс. | SБЭТ,м2/г | V, см3/г | **ш**,мкмоль NH3/г | N, мкмоль NH3/г (%) |
| *X-AWs* | *Ї-А1203* | Ed<100 кДж/моль | 100 кДж/моль Ed>150 <Ed<150 кДж/моль кДж/моль |
| *-* | 100 | 78 | 0,22 | 63,5 | 29,0 (46) | 31,4 (49) | 3,1 (5) |
| 31,5 | 68,5 | 120 | 0,30 | 150,0 | 52,4 (35) | 68,7 (46) | 28,9 (19) |
| 26,0 | 74,0 | 111 | 0,30 | 126,9 | 40,1 (32) | 64,8 (51) | 22,0 (17) |
| 21,7 | 78,3 | 102 | 0,30 | 114,8 | 33,6 (29) | 63,5 (55) | 17,7 (16) |
| 14,4 | 85,6 | 85 | 0,24 | 90,9 | 11,4 (13) | 64,5 (71) | 15,0 (16) |
| 4,5 | 95,5 | 72 | 0,20 | 63,8 | 10,2 (16) | 46,6 (73) | 7,0 (11) |

Наличие тонкопористого *%-А12Оз* обусловливает повышение величин поверх­ности и объема мезпор и способствует увеличению суммарной концентрации кислотных центров в 2,4 раза, сильных в 4,8-9,3 раза. В количестве 4,5 % масс. *%-А1203* не оказывает влияния на параметры пористой системы и общую ки­слотность поверхности, но повышает в 1,5 и 2,3 раза долю центров средней си­лы и сильных центров соответственно.

**3.3 Регулирование фазового состава, кислотных свойств поверхности и параметров пористой системы микросферического носителя**

Регулирование свойств носителей осуществляется как на стадии термиче­ского разложения агломератов гиббсита, так и на стадии гидротермальной об­работки полученных продуктов (рисунок 22). На первом этапе, в зависимости от температуры и длительности процесса термического разложения гиббсита, возможно получение четырех типов фазовых смесей:

* остаточного гиббсита, крупнокристаллического бемита и х\_А1203 с ус­тойчивостью к истиранию 89-90 % (250-300°С);
* крупнокристаллического-мелкокристаллического бемитов и х-А120 с ус­тойчивостью к истиранию 86-87 % (350°С);
* крупнокристаллического бемита, х-А1203 и у-А1203 с устойчивостью к ис­тиранию 78-84 % (400 °С); Х"А1203 и у-А1203 с устойчивостью к истиранию 71 % (450-600°С).

26

На этапе гидротермальной обработки в зависимости от температуры, дли­тельности и значения рН суспензии возможно получение двух типов бемитных агломератов:

* монофазного (190-200°С, 90-180 мин, рН=8,0-10,5) с RA=88-98 %, SБЭТ= 1-29 м2/г, V=0,06-0,09 см3/г;
* двухфазного состава бемит-х(у)-А1203 (150-200°С, 60-180 мин, рН=4,0-9,5) с RA=80-90 %, SБЭТ= 90-100 м2/г, V=0,20 см3/г.



Рисунок 22 - Схема регулирования свойств бемитного и алюмооксидных мик­росферических носителей на стадиях термического разложения агломератов гиббсита и гидротермальной обработки полученных продуктов

Термическая обработка бемитных агломератов при 700 °С обеспечивает получение алюмооксидных носителей состава у-А1203 и х-А1203-у-А1203 без из­менения их прочности. В первом случае величины удельной поверхности и объема пор варьируются от 74 до 83 м2/г и от 0,20 до 0,26 см3/г соответственно. Общая кислотность изменятся от 52 до 90 мкмоль NH3/г, а содержание сильных кислотных центров не превышает 5 мкмоль NH3/г. Во втором - возрастают ве­личины удельной поверхности и объема пор до 85-120 м2/г и 0,24-0,30 см3/г со­ответственно. Увеличиваются общая кислотность до 91-150 мкмоль NH3/г, со­держание сильных кислотных центров - до 7-29 мкмоль NH3/г.

Таким образом, двухстадийная схема получения бемитного носителя путем гидротермальной обработки продукта термического разложения гиббсита по­зволяет регулировать в широких пределах фазовый состав микросферических гидроксидов и оксидов алюминия, устойчивость агломератов к истиранию, па-

27

раметры пористой системы и кислотные свойства поверхности необходимые для последующего синтеза катализаторов кипящего слоя.

**Глава 4 Каталитические системы на основе микросферических бемитных**

**носителей 4.1 Микросферические катализаторы дегидрирования изобутана**

Алюмохромовые катализаторы синтезировали с использованием носителя, полученного в промышленном автоклаве, с содержанием бемита 96,0 % масс. (таблица 8).

Таблица 8 – Состав и свойства образцов алюмооксидного носителя и алюмо-

хромового катализатора

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | C(*Cr2O3*), % масс. | С(*К2О*), % масс. | С[*Cr(VI)*], % масс. | SБЭТ,м2/г | V, см3/г | **Ш**, мкмольNH3/г | N (Ed> 150кДж /моль),мкмоль NH3/г |
| Носитель | - | - | - | 83 | 0,26 | 102,3 | 10,0 |
| К-1 | 6,6 | 0,7 | 2,1 | 79 | 0,23 | 80,0 | 12,7 |
| К-2 | 9,0 | 0,9 | 2,2 | 80 | 0,23 | 77,5 | 10,2 |
| К-3 | 9,5 | 1,0 | 2,5 | 77 | 0,22 | 72,4 | 9,7 |
| К-4 | 11,5 | **ІД** | 2,5 | 67 | 0,22 | 69,0 | 9,1 |
| К-5 | 12,5 | 1,3 | 2,7 | 73 | 0,21 | 68,3 | 8,4 |
| К-6 | 14,5 | 1,5 | 2,8 | 71 | 0,21 | 68,0 | 7,9 |

Испытания катализаторов в реакции дегидрирования изобутана проводили при 570°С в стационарном и в кипящем слое. Выявленные закономерности иден­тичны в обоих случаях. Высокий выход изобутилена и низкий выход продуктов крекинга обеспечивают образцы К-3, К-4 и К-5 с концентрацией *Сг203* 9,5-12,5 % масс. (таблица 9).

Таблица 9 - Каталитические показатели в реакции дегидрирования изобутана
(Тдег=570°С) в кипящем слое катализатора

Показатели К-1 К-2 К-3 К-4 К-5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Скорость превращения *изо-С4Нт* мкмоль/(гкат-с) | 1,81 | 2,21 | 2,30 | 2,34 | 2,38 |
| Скорость образования *СГС3* углеводородов, мкмоль/(гкат-с) | 0,33 | 0,38 | 0,42 | 0,38 | 0,34 |
| Селективность по *изо-С4Н8*, % | 92 | 92 | 92 | 92 | 93 |
| ВП, % | 39 | 47 | 49 | 50 | 51 |
| ВР, % | 87 | 87 | 87 | 89 | 87 |

Высокая активность обусловлена формированием на поверхности катали­заторов рентгеноаморфных кластеров *Cr2O3*, о чем свидетельствует повышение интенсивности сигнала при 552-564 см-1, соответствующего колебаниям связи

28

*Сг(Ш)окт-0* (рисунок 23). В спектрах идентифицируются также сигналы гидра-тированного дихромата при 349-379, 906 см"1 и 945-960 см"1 и дегидратирован­ных полихроматов при 880 и 1000-1100 см"1, сигнал при 611 см"1 относится к полимерным хроматам на поверхности *А12Оз* или к мостиковым фрагментам *0-Cr(VI)-0* инкорпорированным в поверхностной сети *Сг(Ш)-0.* На ЭПР-спектрах (рисунок 24) отмечаются сигналы: *y(g=\,91,* АН=80-90 Гс) - изолиро­ванные ионы *Cr(V), 8* (*g*=2,8-3,0 и 4,0-4,2, АН=720-1000 Гс) - электронно-изолированные ионы *Сг(Ш)* в искаженном октаэдрическом поле, *(3* (*g*=l,98, АН=1350-1400 Гс) - фаза сильно взаимодействующих полиядерных ионов *Сг(Ш)* в малых кристаллитах *Сг2Оз* или кластерах *Сг2Оз.*



880 К-5

960

945 К -3

903

**\*** К-1

900 1100

300 500 700

Рамановское смещение, см-1 Рисунок 23 – КР-спектры

Рисунок 24 - ЭПР-спектры (-196°С)

Увеличение концентрации *Сг203* с 6,6 до 9,5-12,5 % масс. сопровождается возрастанием на поверхности катализаторов количества кластеров *Сг2Оз,* уменьшением количества электронно-изолированных ионов *Сг(Ш).* В первом случае концентрация спинов уменьшается с 0,52 до (0,30-0,34)·102 г"1, а во вто­ром - увеличивается до 0,60 до (1,05-1,48)·1020 г"1. Повышение селективности происходит за счет увеличения взаимодействия между ионами *Сг(Ш)* - возрас­тает интенсивности /^-сигнала на ЭПР спектрах, что свидетельствует о сниже­нии количества координационно-ненасыщенных центров, вследствие чего сум­марная концентрация кислотных центров и концентрация сильных кислотных центров £э*ес*>150 кДж/моль снижаются (таблица 8).

В присутствии катализаторов К-3, К-4, К-5 скорость превращения изобута-на варьируется от 2,33 до 2,38 мкмоль/(гкат∙с), селективность по изобутилену от 92 до 93 %, выход изобутилена на пропущенный изобутан (ВП) от 49 до 51 %, на разложенный изобутан (ВР) от 87 до 89 %.

29

Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора изучали в интервале 900-1100°С для образца К-2 (таблица 10).

Таблица 10 - Влияние температуры прокаливания образца К-2 на каталитиче­ские показатели в реакции дегидрирования изобутана (Тдег=570°С) в кипящем

слое катализатора

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Температура прокаливания, **°**С |
| 800 | 900 | 1000 | 1100 |
| Скорость превращения *изо-С4Нт* мкмоль/(гкат-с) | 2,20 | 2,28 | 2,23 | 1,33 |
| Скорость образования *СГС3* углеводородов, мкмоль/(гкат-с) | 0,36 | 0,36 | 0,32 | 0,37 |
| Селективность по *изо-С4Н8*, % | 92 | 93 | 94 | 90 |
| ВП, % | 47 | 49 | 48 | 27 |
| ВР, % | 87 | 87 | 90 | 84 |

Термическая обработка до 1000ºС повышает скорость образования изобутана и селективность по изобутилену, что обусловлено агломерацией поверхностных соединений хрома с достижением оптимального содержания кластеров *Сг2Оз* и снижением кислотности при фазовых превращениях алюмооксидного носителя. Дальнейшее повышение температуры до 1100ºС снижает скорость образования изобутана и селективность по изобутилену вследствие потери части активного компонента при коалесценции пор, формирования *а-Сг203-А1203* и массивного *Сг203.*

**4.2 Опытно-промышленные испытания микросферического алюмохромо­вого катализатора в процессе дегидрирования изобутана**

Опытно-промышленные испытания (ОПИ) наработанных партий катализа­торов марок КДИ (ТУ 2173-075-00206457-2007) и КДИ-М (ТУ 217341-001-02066730-2014) проводили в течение 2009-2016 гг в реакторном блоке уста­новки дегидрирования изобутана ПАО «Нижнекамскнефтехим» при 560-580°С, давлении 0,16 МПа, нагрузке по сырью 25-35 т/ч, регенерацию катализаторов -при 650°С. Опытные партии в количестве от 29 до 290 т загружали в реактор­ные блоки одновременно с катализатором ИМ-2201. Общая масса циркули­рующих катализаторов составляла -300 т.

При загрузке катализатора КДИ снизился перепад температуры между верхней и нижней частями реактора на 33,5°С, улучшилась транспортировка равновесного катализатора по контуру реактор-регенератор. Выход изобутиле-на из расчета на превращенный изобутан возрос на 1,5-2,0 %, селективность по изобутилену повысилась на 5,4 %, выход продуктов крекинга снизился на 0,5-0,8 %. Расхода катализатора на тонну получаемого изобутилена снизился с 30 кг (для ИМ-2201) до 6-11 кг вследствие меньшего истирания гранул.

30

При загрузке катализатора КДИ-М концентрация изобутилена в контакт­ном газе стабилизировалась на уровне 33-37 % масс. Выход изобутилена из расчета на превращенный изобутан в сравнении с КДИ возрос на 3-4 %, выход продуктов крекинга снизился на ~1 %, увеличился межремонтный пробег реак­тора с 270 до 400 суток. Расход катализатора (сумма ИМ-2201 и КДИ-М) на тонну получаемого изобутилена составил 11-12 кг.

**4.3 Модифицированный *SiO2* алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана**

Для улучшения эксплуатационных показателей образец К-3 модифици­ровали *SiO2* (таблица 11). По данным ИК- и *29Si* ЯМР-спектроскопи *SiO2* в ката­лизаторах распределяется в форме поверхностных кремний окисных фрагмен­тов, не влияя на фазовый состав носителя. Повышается общая кислотность по­верхности за счет появления новых слабых и средней силы центров, уменьша­ется количество сильных центров.

Таблица 11 – Свойства К-3 и модифицированных *SiO2* катализаторов

*N,* мкмоль/г

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С(*SiO2*), % масс. | *SБЭТ*,м2/г | *V*, см3/г | С[Cr(VI)], % масс. | мкмоль/г | *Eдес*<100 кДж/ моль | 100<*Eдес*<150 кДж/ моль | *Eдес*>150 кДж/ моль |
| 0 | 77 | 0,22 | 2,5 | 72,4 | 9,3 | 9,3 | 9,3 |
| 2,5 | 73 | 0,22 | 1,9 | 93,7 | 12,9 | 78,0 | 2,8 |
| 4,5 | 74 | 0,22 | 1,6 | 102,8 | 15,7 | 85,5 | 1,6 |
| 7,5 | 70 | 0,22 | 1,4 | 109,6 | 13,8 | 95,6 | 0,2 |

По сравнению с К-3 в модифицированных катализаторах увеличивается концентрация соединений *Сг(Ш),* уменьшается концентрация *Cr(VJ)* и возрас­тает степень олигомеризации хроматов вследствие снижения стабилизации по­верхностью носителя и сокращения количества связей *Х-О-Cr (X=Al,Si).*

Испытания катализаторов в реакции дегидрирования изобутана проводили при 570 **°**С в стационарном и в кипящем слое (таблица 12).

Таблица 12 - Каталитические показатели в реакции дегидрирования изобутана (Тдег=570 °С) в кипящем слое катализатора

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатели |  | C(*SiO2*), % масс. 2,5 4,5 |  |
| 0 | 7,5 |
| Скорость превращения *изо-С4Нт* мкмоль/(гкат-с) | 2,30 | 2,28 | 2,38 | 2,22 |
| Скорость образования *СГС3* угле­водородов, мкмоль/(гкат-с) | 0,42 | 0,32 | 0,34 | 0,28 |
| Селективность по *изо-С4Н8*, % | 92 | 94 | 93 | 94 |
| ВП, % | 49 | 50 | 52 | 49 |
| ВР, % | 87 | 90 | 89 | 90 |

31

Выявленные закономерности идентичны в обоих случаях. Все образцы ха­рактеризуются большей активностью и селективностью по изобутилену вслед­ствие дополнительного формирования рентгеноаморфных кластеров *Сг203* и полихроматов, восстанавливающихся в углеводородной среде также до класте­ров *Сг203.* Наиболее эффективным является образец с содержанием *Si02* 4,5 % масс, *Сг203* 9,5 % масс.

Таким образом, модифицирование *Si02* является способом повышения ка­талитических показателей микросферических алюмохромовых катализаторов в процессе дегидрирования изобутана.

**4.4 Микросферические катализаторы дегидрирования изопентана**

В процессе дегидрирования изопентана в метилбутены исследовали алю-мохромовые катализаторы К-3-К-6 (таблица 8). В лабораторных условиях ис­пытания катализаторов проводили при 530°С в кипящем слое (таблица 13). Вы­сокую скорость превращения изопентана и низкий выход побочных продуктов крекинга обеспечивает образец К-5 с концентрациями *Сг203* 12,5 % масс. и *К2О* 1,3 % масс.

Таблица 13 - Каталитические показатели катализаторов в реакции дегидрирова­ния изопентана в кипящем слое (Vкат=100 см3)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | ИМ-2201 | Равновесный ИМ-2201 | К-3 | К-4 | К-5 | К-6 |
| Скорость превращения *ЪС5Н12,* мкмоль/(гкат-с) | 1,02 | 0,81 | 1,06 | 1,07 | 1,24 | 1,06 |
| Скорость образования *СГС4*углеводородов,мкмоль/(гкат-с) | 0,19 | 0,17 | 0,22 | 0,21 | 0,25 | 0,22 |
| Селективность по *ZС5Н10, %* | 84 | 84 | 83 | 82 | 81 | 82 |
| ВП, *%* | 33 | 26 | 32 | 33 | 36 | 33 |
| ВР, *%* | 84 | 83 | 81 | 82 | 83 | 83 |

Данный катализатор под маркой КДИ-М, наработанный в соответствии с ТУ 217341-001-02066730-2014 в количестве -180 т, при проведении ОПИ на ПАО «Нижнекамскнефтехим» поэтапно загружали в блок № 1 установки И-2 дегид­рирования изопентана (98,5-99,0 % масс.) до вытеснения циркулирующего ка­тализатора ИМ-2201. Дегидрирование проводили при 524-532 °С, давлении 0,16 МПа, нагрузке по сырью 24-42 т/ч, регенерацию - при 636-650 °С. Значения выхода *С5Н10* углеводородов на пропущенные и разложенные *СsН12* углеводо­роды полученные при работе блока №1, сопоставляли со значениями при рабо­те блока № 2, в котором циркулировал ИМ-2201 (ТУ 2173-017-73776139-2009). В течение ОПИ средняя величина ВП в блоке № 1 была выше на 2 %, чем в блоке № 2, и составила в августе 2017 г с 30,4 %, в сентябре - 29,5 %. Величина ВР составила 72-73 % при расходе катализатора 4-8 кг на тонну производимых метилбутенов. При этом в блоке № 2 расход катализатора составил более 20 кг/т олефинов.

32

**Глава 5 Применение гидротермальной обработки для модифицирования**

**алюмооксидных катализаторов (носителей), содержащих рентгеноаморф-**

**ный продукт (на примере катализатора изомеризации н-бутенов)**

Особенностью всех изученных промышленных экструдатов бемита, вклю­чая Pural SB, является присутствующий в их составе рентгеноаморфный про­дукт (РП) в количестве до 10-30 % масс, термическое разложение которого проявляется на кривых ДСК характерным эндотермическим эффектом в облас­ти 213-390°С. В *у-АЮ(ОН)* марки Pural SB - это продукты неполного гидролиза алкоголятов алюминия (до 15 % масс), которые после фазового превращения бемита в *у-А12Оз* остаются в его составе. Фазовое превращение РП в составе у-А1203 при ГТО в бемит происходит по схеме:

*у - А12О*3 *+ РП ГТО* ,*150~~°~~С ~~>~~г- А1203 +у- АЮ(ОН) Т О* ,*55*0*~~г~~С* ,180*~~М~~ин ~~>~~у\_ А1^*

Бемит из РП формируется по механизму растворения-осаждения и кри­сталлизуется в макропорах и на поверхности экструдатов оксида алюминия. В течение 60 мин формируется 29 % бемита, 180 мин - 37 %, а после 1440 мин возрастает до 100 %. В течение 180 мин по данным СЭМ и ПЭМ бемит форми­руется на внешней поверхности экструдатов в виде игл длиной ≈150 нм с сече­нием ≈15-20 нм, которые с увеличением длительности ГТО трансформируются в пластины и параллелепипеды, отсутствующие в исходном оксиде. В первом случае величина удельной поверхности полученного *у-А1203* возрастает с 199 до 225 м2/г, а прочность экструдатов повышается с 49 до 55 Н/гранулу. Во втором - поверхность уменьшается до 91 м2/г, а прочность снижается до 19 Н/гранулу. Образующийся «иглоподобный» бемит является источником дополнительных сильных льюисовских кислотных центров в модифицированных катализаторах, что обусловливает повышение его активности в процессе скелетной изомериза­ции н-бутенов с 29 до 33 % (таблица 14).

Таблица 14 - Результаты испытаний катализаторов, полученных ГТО псевдо-бемита марки Pural SB при 150°С и прокаливанием до *у-А1203* в реакции скелет-ной изомеризации н-бутенов (Т=540°С, Vкат=20 см3, и=200 *ч*, сырье:пар= 1:4)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Длитель­ность ГТО, мин | Конверсия /Селективность,% / % | Состав контактного газа\*, % об |
| *С3Н6* | *изо-С4Н10* | *н­С4Н10* | *н-С4Н8* | *изо-С4Н8* | *≥C5* |
| Исходная фракция | - | 0,3 | 0,8 | 7,6 | 89,9 | 0,8 | 0,6 |
| 0 | 29/88 | 2,2 | 0,7 | 6,7 | 64,3 | 24,2 | 1,2 |
| 60 | 31/86 | 2,3 | 0,7 | 6,7 | 62,7 | 24,5 | 1,3 |
| 180 | 33/86 | 2,3 | 0,6 | 6,7 | 62,1 | 25,0 | 1,3 |
| 360 | 32/86 | 2,3 | 0,7 | 6,7 | 62,3 | 24,8 | 1,3 |

Примечание. \*для контактного газа всех образцов, % об: С(*Н2*)=0,1; С(*С1-С3*)=0,4;

С(*СО2*)=0,4

Таким образом, ГТО оксидов алюминия, содержащих РП, является спосо­бом регулирования концентрации кислотных центров, активности катализато­ров в реакции скелетной изомеризации н-бутенов, прочности экструдатов.

33

**Заключение**

На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза микросферических
алюмооксидных носителей, полученных гидротермальной обработкой продук­
тов термического разложения агломератов гиббсита для катализаторов кипяще­
го слоя. Сформулированы принципы управления свойствами бемитных и полу­
ченных на их основе алюмооксидных носителей, позволяющие создавать проч­
ные и термически стабильные катализаторы кипящего слоя.

1. Установлены закономерности формирования фаз, изменения структуры и физико-механических характеристик при термическом разложении гиббсита при 250-600ºС, который полностью дегидратируется при 300ºС. При 250-350ºС в объеме агломератов концентрируется мелкокристаллический бемит, обра­зующийся при «фрагментации» кристаллов гиббсита, который окружен слоем крупнокристаллического бемита, а в периферийном слое распределен преиму­щественно *%-А12Оз.* Кажущиеся энергии активации образования крупнокри­сталлического и мелкокристаллического бемитов составляют 62+4 и 94+7 кДж/моль. Мелкокристаллический бемит дегидратируется в *у-А1203* при 350ºС, крупнокристаллический - при 500ºС. Кажущаяся энергия активации образова­ния оксидной фазы составляет 86+6 кДж/моль.
2. Рассчитаны коэффициенты, учитывающие величину поверхности, кото­рая обеспечивается единицей массы образующейся фазы: *КБм=0,4; КШм=4,9; Кх-А12оз=4,0; Кг\_А12оз=1,0-2,6.* В большей степени удельная поверхность опреде­ляется фазами *%-А12Оз* и мелкокристаллического бемита, в меньшей степени -бемита. Предложен метод, позволяющий рассчитывать величину удельной по­верхности при известном фазовом составе продуктов термического разложения гиббсита.
3. Показано, что устойчивость агломератов к истиранию обратно пропор­циональна объему макропор диаметром до 2000 нм, составляющему 5-11 % от общего объема пор. Наименьшие (до 16 %) изменения устойчивости к истира­нию отмечаются в продуктах термического разложения, полученных при 250-450°С. Оптимальные условия термического разложения агломератов гиббсита -300-400°С.
4. Установлено, что при гидротермальной обработке агломератов гиббсита в водной суспензии при 180-210ºС и рН=6,0-10,5 бемит формируется по меха­низму растворения-осаждения. Полное фазовое превращение гиббсита в бемит осуществляется при 190-210ºС. Кажущаяся энергия активации процесса состав­ляет 172+7 кДж/моль.
5. Установлено, что при гидротермальной обработке *%-А1203* и *у-А1203* в водной суспензии при 150-200ºС, рН=4,0-9,2 бемит и тригидроксиды алюминия формируются по механизму растворения-осаждения параллельными маршру­тами. Гиббсит и байерит кристаллизуются в режиме подъема температуры. рН суспензии регулирует морфологию и размеры кристаллов бемита. При гидро­термальной обработке *%-А1203* в щелочной среде образуются кристаллы в фор­ме ромбов и параллелепипедов, в кислой среде - пластинчатые. При гидротер-

34

мальной обработке *у-А1203* независимо от рН суспензии образуются пластинча­тые частицы, которые в нейтральной и щелочной средах агломерируются в трехмерные блоки. Оптимальные условия полного фазового превращения *%-А1203* в бемит - 190-200°С и рН=8,0-9,2; *у-А1203* в бемит - 180-200°С и рН=6,0-9,5.

1. Установлено формирование замкнутых мезопор диаметром менее 4 нм, образующихся при гидротермальной обработке гиббсита и *x~^h03* в щелочной среде при сращивании крупных трехмерных кристаллов бемита, вскрытие ко­торых при прокаливании увеличивает величину удельной поверхности в 3-7 раз.
2. Установлено, что при гидротермальной обработке продуктов термиче­ского разложения гиббсита в водной суспензии при 120-200°С, рН=4,0-10,5 формируются три типа частиц: каркасный крупнокристаллический бемит с кри­сталлами с формой параллелепипедов на стадии термического разложения и при агломерации мелкокристаллического бемита; бемит внутри агломератов с кристаллами чешуйчатой формы и периферийный бемит с кристаллами в фор­ме ромбов и параллелепипедов на внешней поверхности агломератов при фазо­вом превращении *х-(У-М1203.* Гиббсит формируется при 120°С. Чешуйчатый бемит определяет параметры мезопористой системы носителя: SБЭТ=9-13 м2/г, V=0,07-0,08 см3/г. Формирование дополнительных кристаллизационных связей между частицами каркасного и чешуйчатого бемита обеспечивает увеличение устойчивости к истиранию с 86 до 90-98 %. Оптимальные условия формирова­ния монофазных агломератов бемита: 190-200°С и рН=9,5.
3. Выявлено, что усадка при 600-1100°С агломератов бемита определяется фазовым составом и характером упаковки кристаллов бемита и оксидов алю­миния. Плоскопараллельное расположение кристаллов бемита обусловливает максимальную (88-89 %) устойчивость к истиранию до 800-900°С. Наличие *Х-А1203* до 25 % масс. снижает устойчивость к истиранию до 65 %.
4. Показано, что наличие *%-А1203* в количестве более 4,5 % в составе алю-мооксидного носителя со структурой *у-А1203* увеличивает суммарную концен­трацию кислотных центров в 1,4-1,9 раза, сильных кислотных центов с энерги­ей десорбции аммиака более 150 кДж/моль в 4,8-6,1 раза.
5. Показано, что прокаливания монофазного бемитного носителя в интер­вале 600-1000°С снижает величину SБЭТ алюмооксидных носителей с 124 до 22 м2/г, общая концентрация кислотных центров - с 148 до 6 мкмоль NH3/г, со­держание сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль с 14,3 мкмоль NH3/г до нуля.
6. Разработаны высокоэффективные термически стабильные (до 1000°С) микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования изобутана и изопентана на основе агломератов бемита. Определен оптимальный состав ка­тализаторов для процессов дегидрирования изобутана и изопентана. Скорость превращения изобутана составляет 2,33-2,38 мкмоль/(гкат∙с), селективность по изобутилену - 92-93 %, ВП=49-52 %, ВР=87-89 %. Скорость превращения

35

*С5Н12* углеводородов составляет 1,24 мкмоль/(гкат-с), селективность по *СsН10* уг­леводородам - 81 %, ВП=36 %, ВР=83 %.

1. Показано, что высокая дегидрирующая активность немодифицирован-ных и модифицированных *Si02* алюмохромовых катализаторов обусловлена формированием рентгеноаморфных кластеров *Сг203* и полихроматов, восста­навливающихся в углеводородной среде до кластеров *Сг203.*
2. Созданы технологии производства микросферического бемитного но­сителя и алюмохромового катализатора марок КДИ и КДИ-М. Наработаны промышленные партии катализаторов. Проведены опытно-промышленные ис­пытания в блоках дегидрирования изобутана и изопентана. Показано, выход изобутилена повышается на 1,5-4,0 %, выход продуктов крекинга снижается на 0,5-1,0 %; с 270 до 400 суток увеличивается межремонтный пробег реакторного блока; с 30 (для ИМ-2201) до 6-12 кг снижается общий расход катализатора на тонну получаемого изобутилена. Увеличивается выход метилбутенов на 1,0-1,5 %, снижается содержание продуктов крекинга на 2 %, общий расход катализа­тора уменьшается с 20 до 4-8 кг на тонну метилбутенов.
3. Показана возможность применения гидротермального модифицирова­ния оксидов алюминия, содержащих рентгеноаморфный продукт, до фазовод-нородного оксида алюминия с повышением кислотности оксида алюминия, увеличением активности алюмооксидного катализатора в процессе изомериза­ции н-бутенов с 29 до 33 %, повышением прочности экструдатов.

**ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

***Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций:***

1. Ламберов, А.А. Опытно-промышленные испытания нового микросфериче­ского алюмохромового катализатора алюмохромового катализатора дегидриро­вания изобутана/ А.А.Ламберов, С.Р.Егорова, Х.Х.Гильманов, О.Н.Нестеров, Р.Р.Гильмуллин, Г.Э.Бекмухамедов // Катализ в промышленности - 2008. - №3. - С.31.
2. Егорова, СР. Разработка нового микросферического катализатора дегидри­рования парафинов с улучшенными эксплуатационными характеристиками / С.Р.Егорова, А.А.Ламберов, Х.Х.Гильманов, О.В.Нестеров, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов // Катализ в промышленности - 2008. - № 6. - С.47.
3. Егорова, СР. Влияние физико-механических характеристик микросфериче­ских носителей и катализаторов на их абразивную активность в условиях ки­пящего слоя / С.Р.Егорова, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов, Р.Р.Гильмуллин, Р.А.Хайдаров, О.Н.Нестеров, Х.Х. Гильманов // Катализ в промышленности. - 2009. - № 4. - С.37.
4. Катаев, А.Н. Особенности синтеза нового алюмооксидного носителя микро­сферического катализатора дегидрирования парафинов / А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов, С.Р.Егорова, А.А.Ламберов, О.Н.Нестеров // Вестник Казан­ского технологического университета. - 2009. - №4. - С.62.

36

1. Егорова, С.Р. Разработка технологии производства микросферического алю-мооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов / С.Р.Егорова, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов, Р.Р.Гильмуллин, О.Н.Нестеров // Катализ в промышленности. – 2009. – № 5. – С.71.
2. Егорова, С.Р. Разработка технологии производства микросферического алю-мооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов. (2) Влия­ние условий гидротермальной обработки на эксплуатационные показатели микросферического алюмооксидного носителя и алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана / С.Р.Егорова, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов, Р.Р.Гильмуллин, О.Н.Нестеров // Катализ в промышленности. –

2009. – № 6. – С.48.

7. Гильманов, Х.Х. Оптимизация технологии носителей для производства про­
мышленных микросферических алюмохромовых катализаторов дегидрирова­
ния парафинов / Х.Х.Гильманов, О.Н.Нестеров, А.А.Ламберов,
Г.Э.Бекмухамедов, А.Н.Катаев, С.Р.Егорова // Катализ в промышленности. –

2010. – № 1. – С.53.

8. Гильманов, Х.Х. Инженерные проблемы эксплуатации микросферических
алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов / Х.Х.Гильманов,
О.Н.Нестеров, А.А.Ламберов, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н.Катаев, С.Р.Егорова,
Р.Р.Гильмуллин // Катализ в промышленности. - 2010. - №2. - С.31.

9. Егорова, С.Р. Разработка технологии производства микросферического алю-
мооксидного носителя катализатора дегидрирования парафинов (3) Влияние
фазового состава на термическую стабильность микросферических носителей /
С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов, Р.Р.Гильмуллин,
Х.Х.Гильманов // Катализ в промышленности. - 2010. - № 6. - С.61.

1. Егорова, С.Р. Влияние гранулометрического состава микросферического ка­тализатора на выход продуктов процесса дегидрирования изобутана / С.Р.Егорова, А.А.Ламберов, О.Н.Нестеров и др. // Катализ в промышленности. – 2011. - №2. – С.32.
2. Нестеров, О.Н. Изучение влияния вакуумной и атмосферной пропитки на распределение активного компонента и промотора микросферического алюмо-хромового катализатора / О.Н.Нестеров, С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А.Ламберов Х.Х.Гильманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 8. – С.39.
3. Нестеров, О.Н. Влияние концентраций оксидов хрома и калия на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования низших па­рафинов / О.Н.Нестеров, С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А.Ламберов Х.Х.Гильманов // Вестник Казанского технологического универ­ситета. – 2011. – № 9. – С.33.

13. Нестеров, О.Н. Влияние температуры финишной обработки на свойства
микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования низших па­
рафинов / О.Н.Нестеров, С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н. Катаев,
А.А.Ламберов Х.Х.Гильманов // Вестник Казанского технологического универ­
ситета. – 2011. – № 9. – С.45.

37

14. Егорова, С.Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмо-
хромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С.Р.Егорова,
Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 1. –
С.1.

1. Бекмухамедов, Г.Э. Влияние природы окиснокремниевых структур на ак­тивность алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования изобутана/ Г.Э.Бекмухамедов, С.Р.Егорова, А.А.Ламберов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С.41.
2. Егорова, С.Р. Трансформация состояния активного компонента алюмохро-мового катализатора дегидрирования С3-С5-парафинов при модифицировании оксидом кремния / С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н.Катаев, А.А.Ламберов, // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 14. – С.204.
3. Егорова, С.Р. Влияние фазовых переходов гидраргиллита на механические свойства флокул / С.Р.Егорова, Г.Э.Бекмухамедов, А.А.Ламберов // Бутлеров-ские сообщения. - 2013. - Т.36. - № 10. - С. 98.
4. Катаев, А.Н. Исследование факторов, влияющих на эрозионный износ обо­рудования установок дегидрирования в кипящем слое микросферических алю-мохромовых катализаторов в условиях промышленной эксплуатации / А.Н.Катаев, А.А.Ламберов, С.Р.Егорова, Х.Х. Гильманов // Катализ в промыш­ленности. – 2014. - № 3. – С.66.
5. Егорова, С.Р. Влияние фазового состава гиббсита на величину удельной по­верхности крупных флокул продуктов его дегидратации при термической обра­ботке */* С.Р.Егорова, А.А.Ламберов *//* Журнал прикладной химии. - 2014. - Т. 87, № 8. - С.1036.
6. Егорова, С.Р. Особенности формирования и распределения фаз при дегид­ратации крупных флокул гиббсита / С.Р.Егорова, А.А.Ламберов // Журнал об­щей химии. – 2014. – Т. 84, вып.12. – С.2364.
7. Егорова, С.Р. Особенности формирования макропор при дегидратации гиб-бсита и их влияние на физико-механические свойства флокул / С.Р.Егорова, А.А.Ламберов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 10. – С.1400.
8. Егорова, С.Р. Формирование и распределение фаз при дегидратации круп­ных флокул гидраргиллита / С.Р.Егорова, А.А.Ламберов // Неорганические ма­териалы. – 2015. – Т.51, №4. – С. 383-390.
9. Егорова С.Р. Особенности фазового перехода гиббсита в бемит при гидро­термальной обработке флокул в водной суспензии / С.Р. Егорова, А.Н. Муха-медьярова, А.А. Ламберов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 5 – С. 714-725.
10. Катаев, А.Н. Математическое моделирование изменений фракционного со­става катализаторов дегидрирования в реакторе с кипящим слоем / А.Н.Катаев, А.Г.Егоров, С.Р.Егорова, А.А.Ламберов // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15, №3. – С.60.
11. Yegorova, S.R. Synthesis and Study of Inorganic Pigment Properties on the Basis of Dead Chrome Catalyst / S.R.Yegorova, M.R.Ziganshina, S.A. Karandashov,

38

Y.V.Onishchenko, A.A.Lamberov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. - 2015. - November-December. - N 6 - P.1540.

1. Хузин, А.Ф. Физико-механические свойства керамики на основе легкоплав­кой глины, модифицированной отходами производства алюмохромового ката­лизатора / А.Ф.Хузин, А.А.Ламберов, С.Р.Егорова, О.В. Стоянов, М.Г.Габидуллин // Вестник технологического университета. - 2015. - Т.18, № 16. - С.89.
2. Соловьев, С.А. Влияние конструкции устройства подачи сырья в реакторах псевдоожиженного слоя на эффективность протекания реакции на примере процесса дегидрирования изопарафинов в кипящем слое алюмохромового ката­лизатора / С.А.Соловьев, А.Г.Егоров, А.А.Ламберов, С.Р.Егорова, А.Н.Катаев // Катализ в промышленности - 2015. - т. 15, № 6 - С.62.
3. Егорова, СР. О характере фазовых превращений и трансформаций в порис­той системе при гидротермальной обработке χ-Al2O3 в бемит / СР. Егорова, А.А.Ламберов, Г.Э.Бекмухамедов, А.Н.Мухамедьярова // Журнал прикладной химии. - 2016. - Т. 89, вып.5. - С.566.
4. Bekmukhamedov, G. E. Modification by SiO2 of alumina support for light alkane dehydrogenation catalysts / G.E.Bekmukhamedov, A.N. Mukhamed’yarova, S.R.Egorova, A.A.Lamberov // Catalysts. - 2016. - V.6, I.10. - P.1.
5. Bekmukhamedov, G. E. Structurization of ceramics based on fusible clays with the addition of chromia-alumina catalyst / G.E.Bekmukhamedov, A.A. Lamberov, S.R.Egorova, A.F.Khuzin, B.M.Gabidullin // International Journal of Pharmacy & Technology - 2016 - V.8, I.4. - P.24192.

31. Ламберов, А.А. Опытно-промышленные испытания микросферического
алюмохромового катализатора КДИ-М в процессе дегидрирования изобутана /
А.А.Ламберов, С.Р.Егорова, Х.Х.Гильманов, А.Н.Катаев, Г.Э.Бекмухамедов //
Катализ в промышленности. - 2016. - Т.16, №5. - С.30.

1. Khuzin, A. The influence of waste chromia-alumina catalyst and burning temper­ature on physic-mechanical properties of ceramics based on fusible clay /A. Khuzin, RMukhametrakhimov, A.Lamberov, S.Egorova // MATEC Web of Conferences. -2017. - V.106, N03011. - P.1.
2. Егорова, СР. Влияние гидротермальной обработки у-Al2O3 на свойства бе-мита / С.Р.Егорова, А.Н.Мухамедьярова, Ч.Юйцин, А.А. Ламберов // Бутлеров-ские сообщения. - 2017. - Т.51, № 7. - С.102.
3. Egorova, S.R. Formation of phase and porous system in the product of hydro-thermal treatment of x-Al2O3 / S.R.Egorova, A.N.Mukhamedyarova, O.N.Nesterova, Y.Zhang, J.D.Skibina, A.A.Lamberov // Coatings. - 2018. - V.8, №1. - P. 30.
4. Mukhambetov, I.N. Hydrothermal modification of the alumina catalyst for the skeletal isomerization of n-butenes / I.N.Mukhambetov, S.R.Egorova, A.N.Mukhamed’yarova, A.A.Lamberov // Applied Catalysis A, General. - 2018. -V.554. - P. 64.

***Патенты***

1. Пат. РФ 2373175 Российская федерация, МПК С07С 5/333, B01J 23/26, B01J 37/02, B01J 21/04, B01J 23/04 Способ дегидрирования С3-С5 парафиновых

39

углеводородов / Бусыгин В.В., Гильманов Х.Х., Бурганов Т.Г., Сальников А.Б., Ламберов А.А., Егорова С.Р.; заявитель и патентообладатель ПАО «Нижнекам-скнефтехим». - № 208122860/04; заявл. 06.06.2008; опубл. 20.11.2009. – Бюл. № 32.

1. Пат. 2538960 Российская федерация, МПК B01J21/12, B01J23/04, B01J23/26, B01J35/10, С07С5/333 Катализатор дегидрирования С4-С5-парафиновых углеводородов / Бусыгин В.М., Нестеров О.Н., Гильманов Х.Х., Романов В.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Бекмухамедов Г.Э., заявитель и па­тентообладатель ПАО «Нижнекамскнефтехим». - № 2013145357/04; заявл. 09.10.2013; опубл. 10.01.2015. – Бюл. № 1.
2. Пат. 2552418 Российская федерация, МПК C07C05/27, C07C11/09, B01J37/10, В01J37/08, В01J21/04. Способ получения изобутилена скелетной изомеризацией н-бутиленов и способ получения катализатора для него / Ламбе-ров А.А., Мухамбетов И.Н., Егорова С.Р.; заявитель и патентообладатель Лам-беров А.А. - № 2014113837/04; заявл. 08.04.2014; опубл. 10.06.2015. – Бюл. № 16.

4. Пат. № 2620679 Российская федерация, МПК С04В 33/132 Способ ути­
лизации отходов алюмохромового катализатора / Егорова С.Р., Хузин А.Ф., Га-
бидуллин Б.М., Ламберов А.А., заявитель и патентообладатель ПАО «Нижне-
камскнефтехим». – № 2015155705; заявл. 25.12.2015; опубл. 29.05.2017. - Бюл.
№ 16.

40