

На правах рукописи

Трегубенко Валентина Юрьевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.04. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Омск - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Белый Александр Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Мышлявцев Александр Владимирович

доктор технических наук
Ламберов Александр Адольфович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет»,
г. Томск

Защита диссертации состоится «22» ноября 2011 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.178.11 при Омском государственном техническом университете по адресу 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, корпус 6, ауд. 340, тел./факс: 65-64-92, e-mail: dissov_omgtu@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета

Автореферат диссертации разослан «19» октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



Юрьева А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Каталитический риформинг является базовым процессом нефтепереработки, эффективность которого отражает уровень развития отрасли в целом. Современные катализаторы риформинга относятся к классу сложных, наукоемких химических продуктов, которые в настоящее время являются результатом молекулярного дизайна, моделирования распределения активного компонента в пористой матрице носителя, продуктом нанотехнологии. Постоянное развитие процесса диктует новые требования к катализаторам, приводя к усовершенствованию их структуры, оптимизации состояния активного компонента.

Катализаторы риформинга - это сложные системы, состоящие из активного компонента – металла (Pt, Re) и носителя - γ - Al_2O_3 .

Современные представления о строении платиновых катализаторов позволили выявить важную роль ионных форм платины в катализе превращения углеводородов. Установлено, что данные состояния платины являются специфическими активными центрами ароматизации парафиновых углеводородов [1]. Ионные формы платины представляют собой малополимерные кластеры платины – это система нескольких атомов металла со степенью окисления платины от +1 до +2, которая реализуется за счет присутствия в координационной сфере платины электроотрицательных атомов хлора, кислорода, серы. Ионная платина образуется в результате сильного взаимодействия предшественника активного компонента с носителем. Предположительно, при нанесении металлокомплексов локализация платины осуществляется по местам расположения структурных неоднородностей, дефектов оксида алюминия. Следовательно, дефектная структура носителя, наряду с электроотрицательными лигандами, может быть ответственна за ионное состояние нанесенного активного компонента. Изменение способа приготовления носителя позволяет модифицировать его структуру, физико-химические свойства для применения в качестве носителя в катализаторах риформинга. В связи с этим актуальной задачей является разработка способов структурного модифицирования γ - Al_2O_3 .

В данной работе рассмотрен процесс кислотной пептизации гидроксида алюминия как способ воздействия на структуру конечного продукта - оксида алюминия. Стадия кислотной пептизации является важной в процессе синтеза оксида алюминия, поскольку обеспечивает необходимую механическую прочность носителя. Особенность данного подхода заключается в том, что он не приводит к изменению фазового и химического состава носителя, не требует введения дополнительных стадий синтеза, а также легко может быть реализован в промышленности в рамках существующей технологической аппаратурной схемы. Изучение влияния условий кислотной пептизации гидроксида алюминия на свойства получаемого оксида алюминия позволит развить представления о формировании носителя эффективных катализаторов риформинга.

Целью работы является изучение влияния дефектной структуры алюмооксидного носителя на состояние платиновых центров катализаторов Pt/Al₂O₃ и их каталитические свойства в реакциях риформинга.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

- Изучение влияния природы кислоты-пептизатора гидроксида алюминия на фазовый состав, локальную структуру носителей γ -Al₂O₃ и их дефектность;
- Исследование влияния дефектной структуры алюмооксидных носителей на состояние формирующихся на них платиновых центров;
- Изучение каталитических свойств образцов катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃, различающихся степенью дефектности структуры используемого носителя, в реакции ароматизации н-гептана.

Научная новизна. Впервые проведено исследование влияния процесса пептизации гидроксида алюминия различными кислотами на дефектную структуру получаемого из него оксида алюминия.

Впервые обнаружено снижение плотности по гелию оксидов алюминия, приготовленных из пептизированных органическими кислотами гидроксидов алюминия, относительно стандартного образца. Впервые найдено, что в локальной структуре оксида алюминия, обладающего наименьшей плотностью по гелию, присутствует больше катионных вакансий в октаэдрических позициях его структуры. В связи с этим предложен новый качественный критерий дефектности структуры носителя, определяемый как разница между рентгеновской плотностью и плотностью по гелию оксида алюминия.

Впервые показана зависимость между дефектностью структуры оксида алюминия и каталитическими свойствами системы Pt/ γ -Al₂O₃ в реакциях риформинга.

Практическая значимость. На основании полученных в данной работе результатов определены условия приготовления оксида алюминия с высокой дефектностью структуры – носителя катализаторов риформинга. Установленная зависимость между степенью дефектности структуры носителя и каталитическими свойствами активной фазы катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ может быть использована для разработки новых версий катализаторов риформинга с улучшенными показателями активности и селективности. Результаты исследований были использованы при разработке технологии приготовления промышленной партии катализатора риформинга ПР-81, который успешно эксплуатируется с июля 2010 г. на ООО «Пурнефтепереработка» (НК «Роснефть»).

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены на: Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком «Сигма» (Омск, 2008), VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Туапсе, 2008), Всеукраинской конференции с международным участием «Прикладная физическая химия и нанохимия» (Украина, Судак, 2009), Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком «Сигма» (Омск, 2010), The Russian-French

Workshop on Catalysis, Petrochemistry and Biomass for Young Scientists (Omsk, 2010), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2010), Всероссийской научной школе для молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений» (Томск, 2010).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 3 научных статьи в рецензируемых журналах и 7 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 133 страницах и включает 19 таблиц и 33 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 122 наименования. В приложении представлен акт сдачи-приемки оказанных услуг по проведению технического сопровождения наработки промышленной партии носителя и катализатора риформинга ПР-81.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность работы, ее новизна и практическая значимость.

В **первой главе** обобщены литературные данные, посвященные γ - Al_2O_3 , его структуре и свойствам. Показано многообразие возможных методов модифицирования оксида алюминия и их воздействие на дефектность структуры и другие физико-химические свойства носителя. Приведен обзор работ, посвященных изучению состояния платины в нанесенных катализаторах. Из анализа литературы следует, что дисперсное и зарядовое состояние нанесенной платины в катализаторе определяется, в частности, физико-химическими свойствами оксида алюминия, поэтому подбор и синтез носителей для нанесенных катализаторов – важные этапы в приготовлении катализаторов.

Во **второй главе** (экспериментальной части) представлены основные методики синтеза носителей и катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, описаны методы исследования, а также способы определения каталитических характеристик. Изучение физико-химических свойств объектов исследования проводилось с использованием приборной базы ИК СО РАН, ИЯФ СО РАН и регионального ЦКП ОНЦ СО РАН.

Фазовый состав носителей и катализаторов, а также средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе «ДРОН-3» с использованием CuK_α -излучения. Рентгеновские дифракционные картины для расчетов кривых радиального распределения электронной плотности (РРЭП) носителей и катализаторов были получены на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) с использованием на дифракционном пучке кристалла-монохроматора Si (1.1.1), выделяющего $\lambda = 0.6987 \text{ \AA}$ и обеспечивающего

степень монохроматизации излучения $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$. Процесс термического разложения гидроксида алюминия исследовали методом совмещенного термогравиметрического анализа (ТГА) и масс-спектрометрии (МС). Эксперименты осуществляли на термоанализаторе «СТА-449С» («Netzsch») в потоке газовой смеси 20 об.% O_2 в Ar при скорости подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Удельную поверхность носителей и катализаторов определяли на приборе «Sorptomatic-1900» («Carlo Erba») методом БЭТ. Определение плотности по гелию (ρ_{He} , $\text{г}/\text{см}^3$) исследуемых образцов Al_2O_3 проводили методом газовой пикнометрии на приборе «AccuPyc-1330» («Micromeritics»). Спектры ^{27}Al ЯМР носителей и катализаторов снимали на спектрометре «Bruker» при частоте 104 МГц с вращением образца под магическим углом (ВМУ) с частотой $\nu = 10^4$ Гц. В качестве внешнего эталона был использован водный раствор $AlCl_3$ с концентрацией 1 моль/л. Кислотно-основные свойства поверхности носителей и катализаторов Pt/ Al_2O_3 изучали методом ИК-спектроскопии молекул адсорбированного CO. ИК-спектры сняты на Фурье спектрометре «Shimadzu 8300» с разрешением 4 см^{-1} и числом накоплений спектра 50. Адсорбционные свойства платиновых центров катализаторов изучали с использованием метода термопрограммируемого восстановления H_2 на прецизионном хемосорбционном анализаторе «AutoChem II 2920» («Micromeritics») с детектором по теплопроводности. Дисперсность и количество платиновых центров в различных состояниях определяли методом O_2 - H_2 -титрования и химической адсорбции O_2 . Каталитические испытания образцов катализаторов в модельной реакции ароматизации n-гептана проводили в проточной установке в изотермическом реакторе идеального вытеснения при давлении водорода 1 МПа в интервале температур 460-520°C.

В **третьей главе** изложены результаты исследования структурных, текстурных и кислотно-основных свойств пептизированного гидроксида и полученного из него оксида алюминия.

Изучение влияния природы кислоты-пептизатора гидроксида алюминия на фазовый состав, локальную структуру носителей $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и их дефектность

На начальном этапе работы изучено изменение свойств гидроксида алюминия в результате взаимодействия с органическими кислотами, взятыми в одинаковом количестве – 10 %мас. в расчете на $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Выбор ряда кислот-пептизаторов (уксусная, щавелевая, лимонная) обусловлен их высокой пептизирующей активностью, а также способностью образовывать при взаимодействии с гидроксидом алюминия основные соли, легко удаляемые прокаливанием при температуре выше 300°C . В качестве образцов сравнения были выбраны носители: полученный из чистого псевдобемита (ПБ) и приготовленный традиционным способом - пептизацией ПБ азотной кислотой.

Исследование методом РФА показало, что введение 10 %мас. органических кислот на стадии пептизации не приводит к изменению

фазового состава гидроксида алюминия. На дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие псевдобемиту.

Согласно данным табл. 1 введение 10 %мас. органической кислоты в исследуемый гидроксид алюминия приводит к снижению объема ($V_{\Sigma\text{пор}}$) и диаметра ($D_{\text{ср.}}$) пор. Чем больше кислотный модуль ($\alpha_{\text{к}}$, моль кислоты/моль Al_2O_3) при пептизации, тем меньше суммарный объем пор и тем выше удельная поверхность ($S_{\text{уд.}}$) гидроксида алюминия. Кроме того, обработка кислотами значительно изменяет вид кривой распределения пор по размерам (КРПР) гидроксида алюминия (рис. 1).

Таблица 1. Характеристики пористой структуры гидроксидов алюминия, высушенных при 120°C

Кислота-пептизатор	%мас. кислоты на Al_2O_3	$\alpha_{\text{к}}$, моль кислоты/моль Al_2O_3	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	* $D_{\text{ср.}}$, Å
-	-	-	241	0.48	80
уксусная	10	0.185	255	0.35	55
щавелевая	10	0.113	244	0.40	66
лимонная	10	0.053	222	0.43	77

* $D_{\text{ср.}} = 4V_{\Sigma\text{пор}}/S_{\text{уд}}$

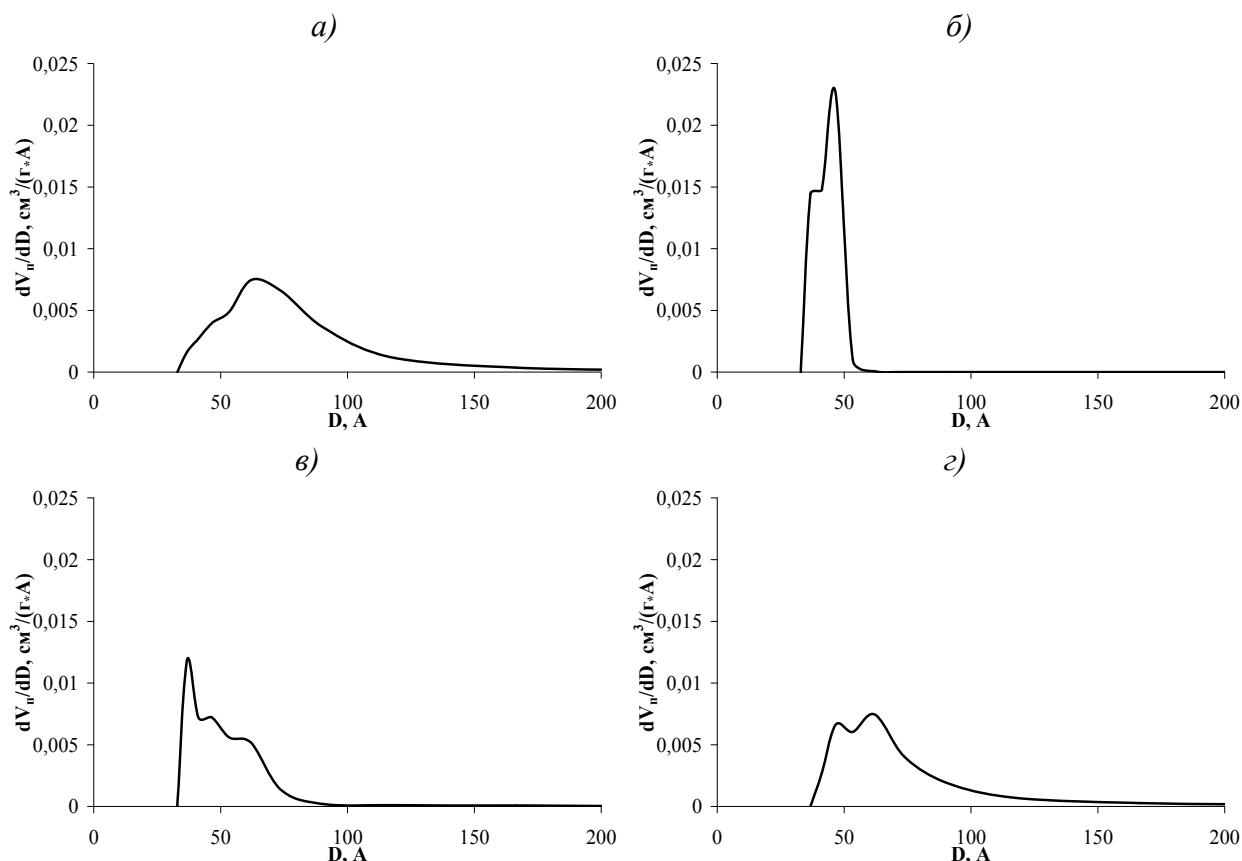


Рис. 1. Кривые распределения пор по размерам гидроксидов алюминия исходного (а), пептизированного уксусной (б), щавелевой (в) и лимонной (г) кислотами

Обработка ПБ раствором уксусной кислоты приводит к смещению КРПР со значительно возросшим вкладом более узких пор: присутствует плечо в интервале 36-42 Å , максимум КРПР составляет 46 Å , а средний размер пор

имеет значение 44 Å (рис. 1б). В результате пептизации уксусной кислотой доля крупных пор диаметром более 50 Å существенно уменьшается.

При обработке гидроксида алюминия щавелевой кислотой, также как и в случае с уксусной кислотой, происходит существенное перераспределение мезопор по размерам в сторону образования узких пор. Максимум КРПР смещается в область значений 36 Å, а также наблюдаются плечи в интервале 40-46 Å и 54-62 Å, а область крупных мезопор заканчивается уже при 100 Å (рис. 1в).

После пептизации ПБ лимонной кислотой, хотя КРПР имеет более выраженный бимодальный вид по сравнению с исходным образцом, существенного перераспределения пор не наблюдается (рис. 1г). На кривой присутствуют два максимума при 46 Å и 62 Å с близкой долей пор. При этом доля мезопор с $D > 60$ Å также уменьшается, как и в исходном образце.

Причиной обнаруживаемых изменений может быть образование при пептизации основных солей, «отлагающихся» в местах контакта первичных частиц гидроксида алюминия между собой. Поскольку, $V_{\text{пор}}$ закономерно уменьшается с увеличением кислотного модуля (табл. 1), можно полагать, что количество введенной кислоты и определяет количество образующихся основных солей алюминия. Также изменения могут быть обусловлены межфазовыми взаимодействиями, изменением кривизны поверхности пептизированных агломератов гидроксида алюминия, более плотной упаковкой образующихся первичных частиц при распаде крупных вторичных.

Дифференциальные кривые потери массы (кривые ДТГ) и масс-спектры газообразных продуктов разложения чистого псевдобемита и пептизированных образцов представлены на рис. 2. Для всех образцов потери массы в области температур до 200°C обусловлены удалением физически адсорбированной воды. Существенно отличаются кривые ДТГ в более высокотемпературной области. Потеря массы в условиях терморазложения ПБ, рассчитанная по кривым ТГ в интервале температур 200-520°C, соответствует расчетной по реакции $2\text{AlOOH} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и составляет 15 %мас. Для образцов, пептизированных органическими кислотами, наблюдается увеличение потери массы при прокаливании в токе воздуха до 19-20 %мас., что обусловлено протеканием процессов разложения органических солей алюминия с выделением CO, CO₂ и H₂O. Выделения более высокомолекулярных продуктов не наблюдается во всем исследованном интервале температур, что свидетельствует о полном разложении органических солей алюминия.

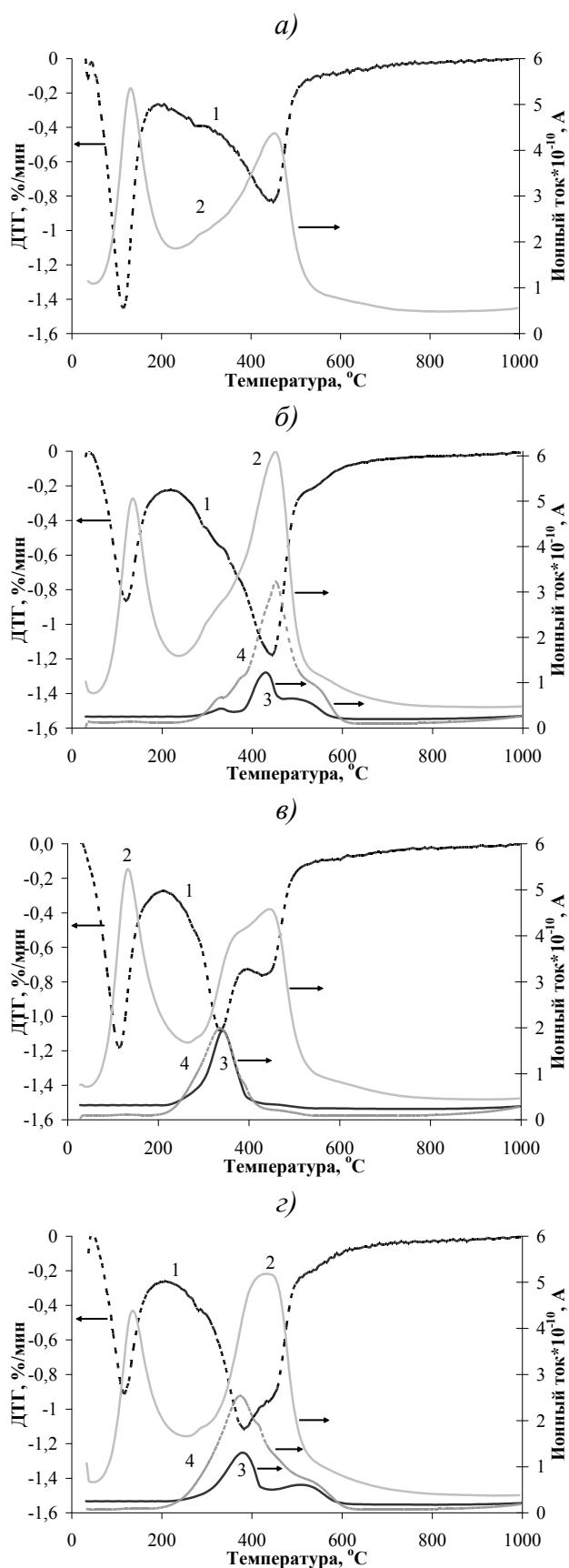


Рис. 2. Данные термического анализа образцов псевдобемита исходного (а), пептизированного уксусной (б), щавелевой (в) и лимонной (г) кислотами: 1- ДТГ, 2 - H₂O, 3 - CO, 4 - CO₂.

На кривых-МС выделения CO и CO₂ для продукта пептизации уксусной кислотой (рис. 2б) основной максимум наблюдается при 445°C и плечи при 300-350°C и 480-600°C. Можно предположить, что максимум выделения оксидов углерода при 445°C и плечи соответствуют процессам разложения основных ацетатов алюминия разной степени замещенности ОН-групп ПБ на анионы кислоты. Причем, чем меньше в составе соли ацетатных групп (чем ближе образец по составу к чистому ПБ), тем при более высокой температуре происходит ее разложение.

При обработке гидроксида алюминия щавелевой кислотой, образуется основной оксалат алюминия, максимум выделения CO и CO₂ при его разложении наблюдается при 340°C (рис. 2в). Можно полагать, что первый максимум скорости потери массы для данного образца соответствует разложению гидроксооксалата алюминия, второй (445°C) - разложению ПБ, непрореагировавшего с кислотой. Являясь более сильной по сравнению с лимонной и уксусной кислотами (по I степени диссоциации), щавелевая кислота при взаимодействии с ПБ обуславливает, вероятно, образование оксалата алюминия однородного по стехиометрии в местах контакта первичных частиц гидроксида алюминия между собой.

В условиях ТГА продукта пептизации лимонной кислотой наблюдаются два минимума при

370 и 445°C на кривой ДТГ (рис. 2г), первый из которых соответствует по данным МС выделению CO и CO₂ с плечом при 450-600°C, второй - дегидратации при фазовом переходе AlOOH→Al₂O₃. По соотношению интенсивностей пиков выделения CO и CO₂ при разных температурах можно полагать, что при температуре 370°C идет разложение основного цитрата алюминия, а высокотемпературное плечо соответствует разложению нестехиометрических солей.

Таким образом, при взаимодействии ПБ с органическими кислотами происходит образование основных солей алюминия, состав которых определяется степенью замещения гидроксильных групп на анионы кислоты. Глубина протекания этого процесса зависит от силы кислоты. По своей силе используемые кислоты располагаются в ряду: щавелевая > лимонная > уксусная. Температуры максимумов скорости разложения солей алюминия, по данным ДТГ, выстраиваются в обратной последовательности 340 < 370 < 445°C соответственно (рис. 2). Следовательно, чем сильнее кислота, тем выше вероятность образования максимально замещенных основных солей, тем ниже температура их разложения в окислительной среде при прокаливании материала.

Превращение гидроксидов алюминия в оксиды приводит к увеличению как S_{уд}, так и параметров V_{Σпор}, D_{ср}. (табл. 2), что обусловлено протеканием процессов дегидратации при фазовом переходе, а также разложением органических солей алюминия. Величины удельной поверхности и объема пор образцов свидетельствуют о хорошо развитой пористой структуре носителей.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры оксидов алюминия, прокаленных при 520°C

Кислота-пептизатор	%мас. кислоты на Al ₂ O ₃	S _{уд} , м ² /г	V _{Σпор} , см ³ /г	D _{ср} , Å
-	-	266	0.69	104
уксусная	10	308	0.55	71
щавелевая	10	294	0.65	98
лимонная	10	313	0.66	84

Очень важным результатом исследования структуры оксидов алюминия явилось обнаружение того, что величины плотности по гелию (ρ_{He}) свежепрокаленных при 520°C носителей существенно различаются между собой (табл. 3). Оксиды, полученные из пептизированных кислотами гидроксидов, характеризуются пониженной плотностью по гелию в сравнении с образцом, полученным из непептизированного ПБ. Так, значение плотности по гелию для носителей, приготовленных с использованием органических кислот, относительно немодифицированного образца, уменьшается в ряду: ацетат - цитрат - оксалат. В такой же последовательности (рис. 3) повышается сила кислот-пептизаторов, характеризуемая значением показателя кислотности pK_a (для многоосновных

кислот приведено значение, характеризующее диссоциацию только по I ступени).

Таблица 3. Истинная плотность исследуемых образцов оксида алюминия

Кислота-пептизатор	%мас. кислоты на Al_2O_3	$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³	ρ_{He}^* , г/см ³	$\rho_{\text{рентг.}} - \rho_{\text{He}}$, г/см ³
-	-	3.652	3.268	0.384
уксусная	10	3.638	3.214	0.424
щавелевая	10	3.648	3.176	0.472
лимонная	10	3.632	3.194	0.438

*Точность измерения данной серии образцов составляла ± 0.002 г/см³.

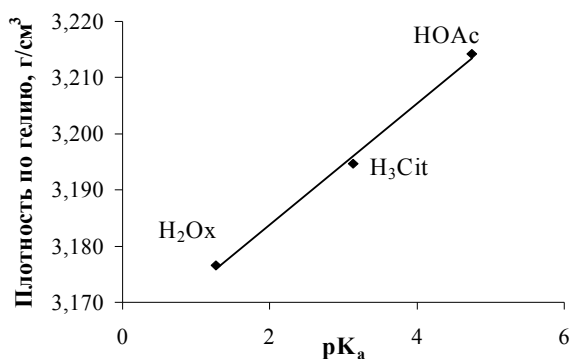


Рис. 3. Зависимость плотности по гелию оксида алюминия от силы кислоты-пептизатора

пептизированного кислотой гидроксида алюминия происходит общая разупорядоченность структуры, катионного и анионного каркасов оксида алюминия, что отражается на значении плотности по гелию. Линейная корреляция между pK_a кислот и плотностью по гелию получаемых носителей свидетельствует о том, что использование более сильной кислоты-пептизатора приводит к сильному разрыхлению структуры гидроксида, а затем и оксида алюминия, что в свою очередь способствует развитию дефектности структуры носителя.

Фазовый состав оксидов алюминия, приготовленных на основе ПБ, пептизированного 10 %мас. органических кислот соответствует чистой модификации $\gamma-Al_2O_3$ с ОКР 4.5-4.8 нм. Рентгеноструктурная плотность оксида алюминия практически не меняется с введением кислоты на стадии пептизации (табл. 3).

Известно, что плотность по гелию (скелетная плотность) для большинства пористых тел может быть принята с малой долей ошибки за истинную плотность, которая обычно рассчитывается из рентгеноструктурных данных для монокристаллов. Кроме того, при расчетах $\rho_{\text{рентг.}}$ дефектами кристаллической решетки пренебрегают. Поэтому разница между рентгеновской плотностью и плотностью по гелию оксида алюминия ($\rho_{\text{рентг.}} - \rho_{\text{He}}$) (табл. 3) может качественно отражать степень дефектности структуры $\gamma-Al_2O_3$ без детализации типов дефектов.

Изучение влияния количества кислоты-пептизатора в диапазоне от 2 до 20 %мас. на параметры кристаллической, пористой структуры гидроксида и оксида алюминия, а также на значение плотности по гелию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показало, что оптимальным количеством щавелевой кислоты для пептизации является 10 %мас. в расчете на прокаленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование локальной структуры носителей методом РРЭП включает в себя получение информации о межатомных расстояниях и координационных числах для нескольких координационных сфер в структуре материала. Определение локальной структуры проводили для образцов оксида алюминия, в наибольшей степени различающихся по значению плотности по гелию (табл. 4). В качестве образца сравнения выбран оксид алюминия, полученный прокаливанием при температуре 630°C пептизированного азотной кислотой ПБ.

Таблица 4. Структурные характеристики и параметры пористой структуры носителей, исследуемых методом РРЭП

Кислота-пептизатор	%мас. кислоты на Al_2O_3	Структурные характеристики			Параметры пористой структуры			
		Параметр ячейки, нм	ОКР, нм	$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	$V_{\text{п}}$, см ³ /г	D , нм	ρ_{He} , г/см ³
азотная	1.5	0.7915	5.0	3.354	218	0.70	12.75	3.262
щавелевая	10	0.7919	4.5	3.349	266	0.65	9.8	3.176

Согласно выбранному критерию, более дефектной структурой должен обладать образец, полученный из пептизированного щавелевой кислотой ПБ, обладающий наименьшей плотностью по гелию. Дефектность его структуры может быть обусловлена тем, что оксалат алюминия разлагается при температурах $200\text{-}400^\circ\text{C}$, соответствующих началу фазового превращения гидроксид \rightarrow оксид алюминия (рис. 2в), что должно приводить к большему разупорядочению структуры. Известно, что основной нитрат алюминия разлагается при более высокой температуре (600°C) когда уже сформировалась устойчивая структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

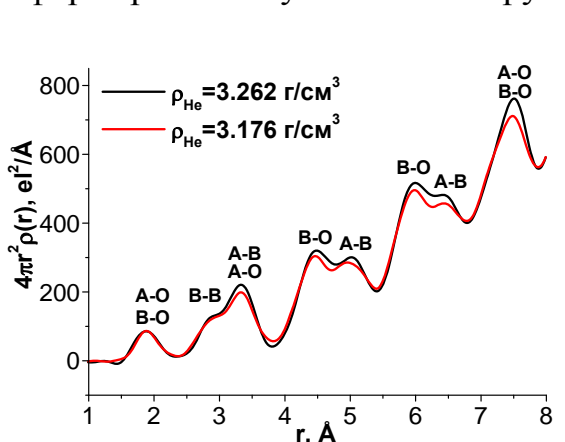


Рис. 4. Кривые РРЭП носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, различающихся значением плотности по гелию

Для идентификации координационных пиков (КП) на кривых РРЭП (рис. 4) были рассчитаны межатомные расстояния в структуре оксида. Согласно данным [3], структура оксида алюминия - шпинелеподобная - описывается общей формулой

$A_{x_1}^* A_{x_2} [B_{y_1}^* B_{y_2}] O_{32-z} (OH)_z$, где A^* , B^* и A , B - нешпинельные и шпинельные позиции катионов в структуре оксида, x_1 , y_1 и x_2 , y_2 - их количество соответственно. Отмеченные на рис. 4

межатомные расстояния принадлежат расстояниям катион-катион в структуре оксида алюминия, которые находятся в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях плотной упаковки кислорода – расстояниям (А-В) и расстояниям катион-кислород (В-О).

Рассмотрение рис. 4. показывает, что площади первой координационной сферы исследуемых оксидов алюминия совпадают, тогда как наблюдаются различия в дальних сферах. Уменьшение площадей КП на кривой РРЭП образца, полученного с использованием в качестве пептизатора щавелевой кислоты, связано с меньшим заполнением октаэдрических позиций, в сравнении с кривой образца, обработанного азотной. Это говорит об образовании большего количества вакансий по катионам в октаэдрических позициях структуры носителя на основе пептизированного щавелевой кислотой ПБ.

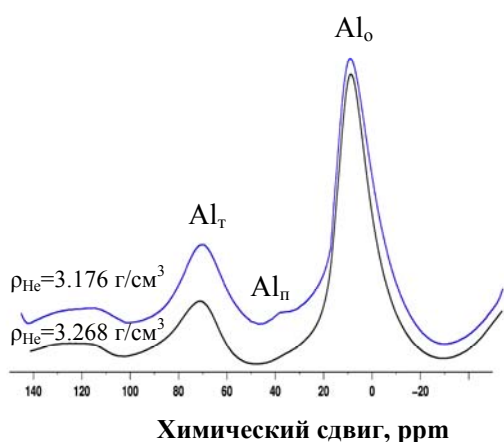


Рис. 5. ^{27}Al ЯМР-спектры носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, различающихся значением плотности по гелию

В спектрах ЯМР на ядрах ^{27}Al для образцов оксида алюминия присутствуют сдвиги в области 13 и 72 ppm, отвечающие катионам алюминия в окта- и тетраэдрической координации соответственно (рис. 5). Для образца, обладающего наименьшей плотностью по гелию, наблюдается дополнительный химический сдвиг в области 38 ppm, соответствующий пентакоординированным Al-центрам (Al_P). По литературным данным эти центры являются поверхностными и играют важную роль в адсорбции активного компонента на оксиде алюминия [4].

Модифицирование оксида алюминия приводит к изменению количества поверхностных ОН-групп и распределения по силе кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаемые на рис. 6 полосы соответствуют терминальным (п.п. 3793-3760 cm^{-1}) и мостиковым (п.п. 3732-3667 cm^{-1}) группам ОН.

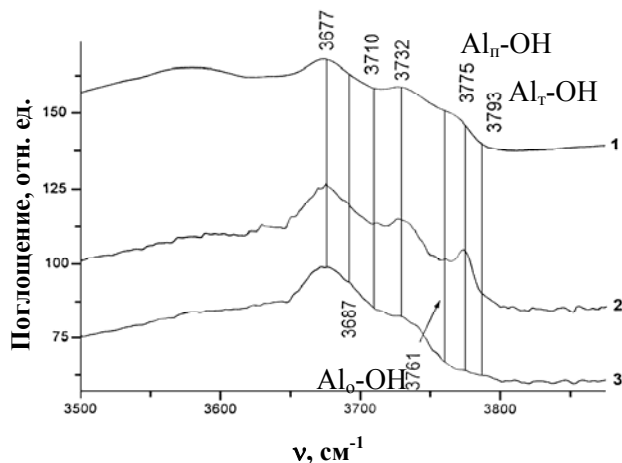


Рис. 6. ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп после вакуумирования при 500°C :
1 – стандартный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho_{\text{He}} = 3.268 \text{ г/см}^3$);
2 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho_{\text{He}} = 3.176 \text{ г/см}^3$) из пептизированного щавелевой кислотой ПБ;
3 – катализатор 0.5 %мас. Pt/ Al_2O_3 на основе носителя 2.

Носитель, приготовленный пептизацией щавелевой кислотой, характеризуется в два раза большей интенсивностью терминальных ОН-групп, связанных с пентакоординированными атомами алюминия ($Al_{п}$) (п.п. 3775 см^{-1}), относительно стандартного образца 1.

В ИК-спектрах адсорбированного СО для исследуемых носителей наблюдаются два типа ЛКЦ различной силы, характеризующихся п.п. $2175\text{-}2180$ и $2190\text{-}2195\text{ см}^{-1}$. Отличительная особенность образца, приготовленного пептизацией щавелевой кислотой, состоит в том, что он характеризуется в два раза большей концентрацией сильных ЛКЦ (п.п. 2189 см^{-1}), которые отвечают координационно-ненасыщенным атомам алюминия.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию особенностей формирования активного компонента в алюмоплатиновых катализаторах на основе носителей – оксидов алюминия, различающихся степенью дефектности структуры. Изучены каталитические свойства исследуемых катализаторов Pt/Al_2O_3 в реакции ароматизации н-гептана.

Исследование влияния дефектной структуры алюмооксидных носителей на состояние формирующихся на них платиновых центров

Проведенный РФА катализаторов, содержащих 2.0 %мас. Pt и восстановленных в токе водорода при 500°C , показал, что образцы не содержат окристаллизованной фазы металлической платины.

На рис. 7 представлены разностные кривые РРЭП катализаторов, приготовленных на основе носителей, представленных в табл. 4. Катализатор КН-4 получен с использованием $\gamma\text{-}Al_2O_3$ из обработанного азотной кислотой ПБ, образец КН-2-2 синтезирован на основе высокодефектного носителя из пептизированного щавелевой кислотой ПБ. Видно, что локальная структура катализаторов различна. Прежде всего, ни в одном катализаторе не наблюдаются межатомные расстояния, характерные для фазы металлической платины.

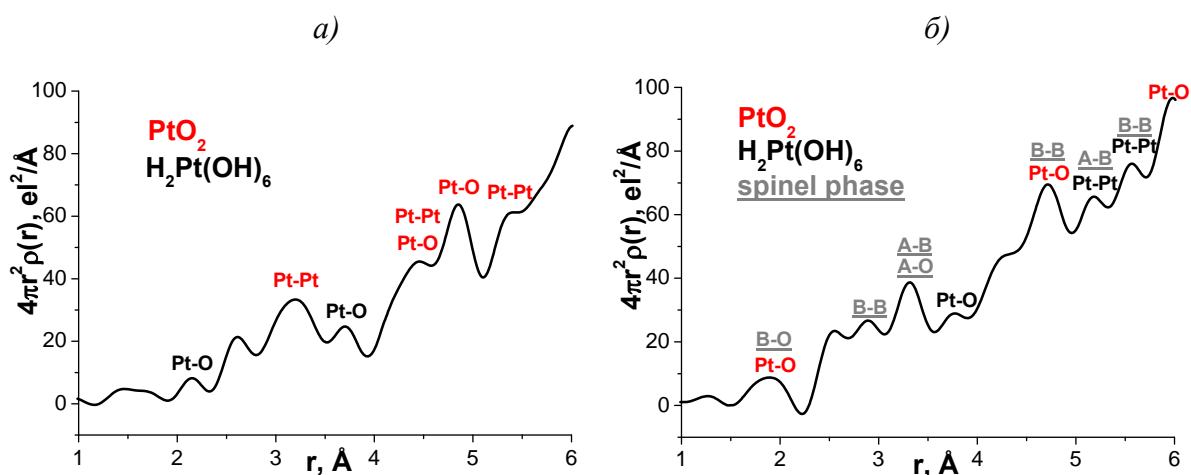


Рис. 7. Разностные кривые РРЭП для катализаторов КН-4 (а) и КН-2-2 (б)

На разностной кривой РРЭП восстановленного при 500°C катализатора КН-4 (рис. 4а) наблюдаются КП, принадлежащие фазе $H_2Pt(OH)_6$. Это

расстояния $r = 2.15; 3.7; 4.15$ (Pt-O) и 5.17 Å (Pt-Pt). Кроме того, группа КП в районе $r = 3-3.5; 4.2-4.5; 4.85; 5.4; 5.9$ Å может принадлежать расстояниям Pt-Pt и Pt-O в структуре оксида платины PtO₂. Эти фазы образуются, по-видимому, при контакте восстановленного образца, содержащего высокодисперсные частицы металлической платины, с кислородом воздуха.

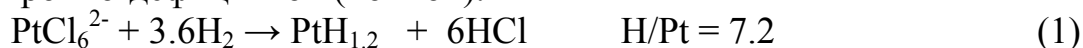
На разностной кривой РРЭП катализатора КН-2-2, несмотря на вычитание кривой носителя, остаются КП для расстояний (В-В, А-В, В-О) шпинелеподобной фазы. Вероятно, эти пики принадлежат расстояниям в приповерхностном соединении платины с носителем, который включает ионы платины, размещенные в вакантных октаэдрических местах шпинелеподобной структуры носителя. Это соединение образуется в приповерхностном слое носителя при пропитке раствором платинохлористоводородной кислоты и на последующих стадиях окислительной и восстановительной обработки катализатора. Образующемуся соединению платины с носителем соответствуют расстояния, характерные для шпинелеподобной структуры: в области $r = 2.89, 3.31, 4.64, 5.57$ Å (расстояния В-В), в области $r = 3.31, 5.18$ Å (расстояния А-В), в области $r = 1.98, 3.42, 4.42, 5.93$ Å (расстояния В-О). Кроме того, в этом образце не исключается присутствие фазы оксида платины PtO₂, с характерными для нее расстояниями. Расстояние $r = 3.77$ Å может принадлежать связи Pt-O в структуре H₂Pt(OH)₆, для этой же фазы характерны расстояния Pt-Pt $r = 5.18, 5.57$ Å. Количество фазы дисперсной металлической платины, судя по количеству фазы PtO₂, меньше в катализаторе КН-2-2, носитель которого имеет большее количество катионных вакансий в октаэдрических позициях структуры.

Сравнение ИК-спектров в области колебаний ОН-групп катализатора 0.5 %мас. Pt/Al₂O₃ (образец 3) и оксида алюминия из пептизированного щавелевой кислотой ПБ (образец 2) на рис. 6 показало, что после нанесения платины, заметно уменьшается интенсивность терминальных ОН-групп, что ярче всего видно на примере полосы 3775 см⁻¹. Следовательно, закрепление предшественника активного компонента преимущественно осуществляется на дефектных участках поверхности оксида алюминия, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные атомы алюминия.

С использованием метода ТПВ H₂ были изучены закономерности восстановления катализаторов 0.5 %мас. Pt, высушенных при 200°C. На основе экспериментальных данных ТПВ было рассчитано количество водорода, пошедшего на восстановление поверхностных атомов платины, равное $\sim 4.5-5.2$ Н/Pt (ат/ат). Методом хемосорбции кислорода на чистой поверхности платины и в реакциях O₂-H₂-титрования было определено количество водорода, адсорбированного на Pt. Оно составляет от ~ 1.4 до 1.6 Н/Pt (ат/ат).

Расчетные данные показывают, что полное восстановление платины протекает по уравнению реакции (1). Экспериментально полученные значения количеств водорода, пошедших на восстановление комплексов платины, значительно меньше, чем требуется для реакции (1).

Следовательно, для исследуемых образцов глубина восстановления соответствует образованию $Pt^{\sigma}Cl_x$ по реакциям (2) и (3). Это свидетельствует о затруднении процесса восстановления, вызванном сильным взаимодействием адсорбированных комплексов платины с носителем. В восстановленном катализаторе нанесенная на оксид алюминия платина, в координационной сфере которой содержится от 2 до 3 атомов хлора, является электронно-дефицитной (ионной).



Для определения дисперсности частиц восстановленной платины был использован метод O_2 - H_2 титрования. Количество поверхностных атомов платины в различных степенях окисления в нанесенных катализаторах определяли по хемосорбции кислорода на чистой поверхности платины (OC) и только на металлических центрах, когда ионные платиновые центры блокированы преадсорбированной водой.

Катализаторы КН-4 (азотная) и КН-2-2 (щавелевая), приготовленные на основе носителей табл. 4 и содержащие 2.0 %мас. Pt, характеризуются близкой дисперсностью активной фазы (табл. 5). При этом в образце КН-2-2 (на основе носителя более дефектной структуры) содержится большее количество ионной платины.

Таблица 5. Значения дисперсности нанесенной платины 2.0 %мас. Pt/ γ - Al_2O_3 . Количество платиновых центров в различных состояниях

Индекс образца	Дисперсность платины, %	Количество поверхностной Pt_s , мкмоль/ $\Gamma_{кат}$	
		Pt^{σ}	Pt°
КН-4	69	48	23
КН-2-2	65	56	11

Изучение каталитических свойств образцов катализаторов Pt/ γ - Al_2O_3 , различающихся степенью дефектности структуры используемого носителя, в реакции ароматизации n-гептана

Были исследованы образцы алюмоплатиновых катализаторов с концентрацией металла 0.5 и 2.0 %мас. Перед каталитическими измерениями образцы катализаторов были предварительно прокалены при температуре 500°C и восстановлены при 500°C. Атомная ароматизирующая активность катализаторов (усредненная в диапазоне температур 460-520°C) на основе носителей с высокой дефектностью структуры в 1.6 раз выше относительно традиционного образца (рис. 8а). При этом количество центров, на которых происходит целевая реакция (рис. 8б), заметно больше на образце, приготовленном на основе более дефектного носителя и содержащем ионные формы платины (табл. 5).

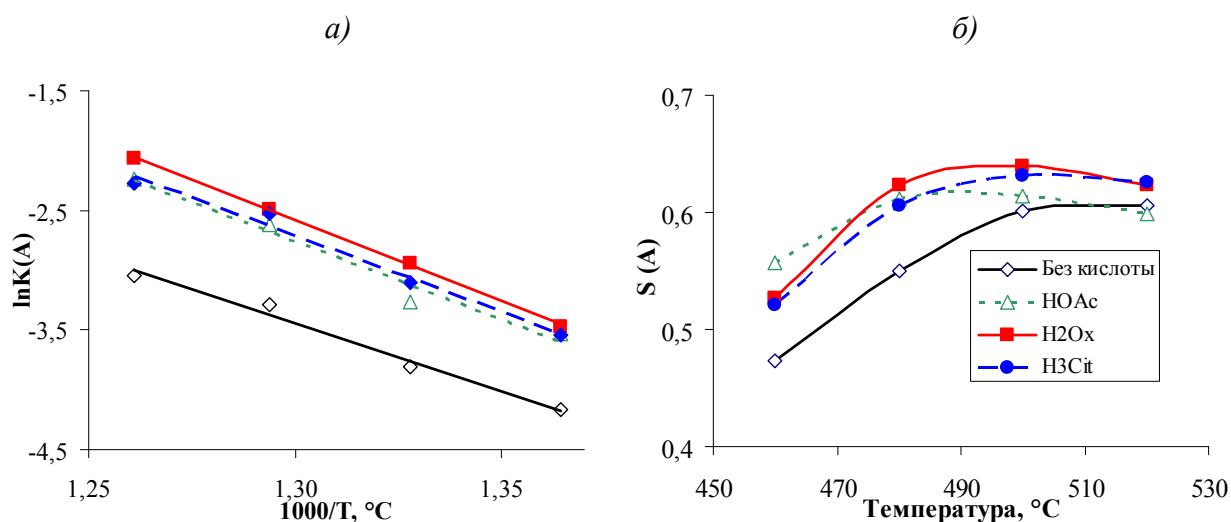


Рис. 8. Сравнение образцов 0.5 %мас. Pt/Al₂O₃ в дегидроциклизации н-гептана: а) зависимость константы ароматизации от температуры реакции; б) зависимость селективности ароматизации от температуры реакции

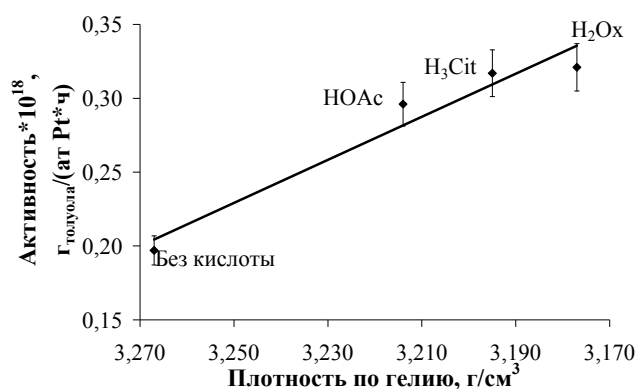


Рис. 9. Зависимость между активностью катализаторов 0.5 %мас. Pt/Al₂O₃ в реакции ароматизации н-гептана и плотностью по гелию носителя

Сопоставление полученных значений атомной активности катализаторов со степенью дефектности соответствующих носителей показало, что активность Pt-содержащих катализаторов тем выше, чем ниже плотность по гелию оксида алюминия, уменьшающаяся с введением органической кислоты на стадии пептизации ПБ. Данная зависимость показана на рис. 9 для катализаторов 0.5 %мас. Pt/Al₂O₃.

Таким образом, использование носителя высокодефектной структуры привело к формированию платиновых центров с адсорбционными и каталитическими свойствами, отличными от свойств металла, нанесенного на носитель с меньшей степенью дефектности. Благодаря сильному взаимодействию платины с дефектной структурой носителя не происходит полного восстановления металла, вследствие чего стабилизируются ионные формы Pt, определяющие высокую активность и селективность катализатора в реакциях риформинга.

Характеристики промышленного катализатора риформинга ПР-81

Полученные данные использованы для разработки технологии приготовления катализатора риформинга ПР-81. Первая промышленная партия носителя и катализатора ПР-81 на его основе в размере 2 тонн была наработана в апреле-мае 2010 г. на ОАО «АЗКиОС». Носитель представлял собой γ -Al₂O₃, полученный прокаливанием пептизированного уксусной и

щавелевой кислотой ПБ. Катализатор содержит 0.25 %мас. Pt и 0.30 %мас. Re, нанесенных на γ -Al₂O₃. Эксплуатация данного катализатора начата с июля 2010 на ООО «Пурнефтепереработка» (НК «Роснефть»).

В табл. 6 представлены результаты промышленной эксплуатации катализатора риформинга ПР-81 в сравнении с ранее эксплуатируемым катализатором REF-23 на установке ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка». Разработанный катализатор в данных условиях эксплуатации позволяет достичь более высокого октанового числа до 84.5 п. (м.м.) и обеспечивает больший выход стабильного катализата на 0.5 %мас. при значительно более низких температурах по сравнению с катализатором REF-23.

Таблица 6. Показатели работы установки каталитического риформинга ЛП-35-11/40 ООО «Пурнефтепереработка»

Показатели работы	Катализатор	
	REF-23	ПР-81
Марка применяемого катализатора	REF-23	ПР-81
Давление на выходе из Р-203, МПа	1.5	1.5
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1.5	1.5
Входные температуры, °С	488-490	467-470
Октановая характеристика, м.м.	83.0-83.3	84.2-84.5
Отбор стабильного катализата, %мас.	83.5	84.0

Полученные результаты по промышленной эксплуатации разработанного катализатора свидетельствуют о его высокой активности в реакциях риформинга.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности формирования дефектной структуры оксида алюминия из гидроксида алюминия, пептизированного органическими кислотами (уксусной, щавелевой, лимонной). Впервые обнаружено снижение плотности по гелию оксидов алюминия от 3.268 до 3.176 г/см³, полученных на основе пептизированных органическими кислотами гидроксидов алюминия, относительно стандартного образца. Показано, что данный эффект существенно зависит от силы кислоты-пептизатора и ее количества.
2. Предложен новый качественный критерий дефектности структуры носителя, определяемый как разница между рентгеновской плотностью и плотностью по гелию оксида алюминия. Установлено, что среди носителей γ -Al₂O₃ наибольшей дефектностью структуры обладает оксид алюминия, полученный прокаливанием псевдобемита, пептизированного щавелевой кислотой.

3. Впервые найдено, что локальная структура оксида алюминия, обладающего наименьшей плотностью по гелию, характеризуется большим количеством катионных вакансий в октаэдрических позициях его структуры относительно стандартного образца.
4. В катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃, полученном на основе высокодефектного носителя, обнаружено существование приповерхностного соединения, которое содержит ионы платины, размещенные в вакантных октаэдрических местах шпинелеподобной структуры носителя.
5. В катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃, полученном на основе высокодефектного носителя, присутствует большая доля платиновых центров в ионной форме по сравнению с традиционным катализатором.
6. Катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃, полученные на основе высокодефектных носителей, обладают большей, чем традиционные, активностью и селективностью в реакции ароматизации n-алканов.
7. Полученные данные использованы для разработки технологии приготовления катализатора риформинга ПР-81. Первая промышленная партия катализатора ПР-81 наработана в апреле-мае 2010 г. на ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Эксплуатация катализатора начата с июля 2010 на ООО «Пурнефтепереработка» (НК «Роснефть»).

Основные положения диссертации отражены в следующих работах:

1. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. Изучение влияния условий приготовления γ -оксида алюминия в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства // Журнал физической химии. - 2009. - Т. 83. - № 12. - С. 2238-2243.
2. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С. Исследование закономерностей синтеза носителей катализаторов риформинга // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50. - № 6. - С. 914-915.
3. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84. - Вып. 1. - С. 10-18.
4. Калинина (Трегубенко) В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С. Изучение влияния условий приготовления γ -оксида алюминия в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства // Материалы Всероссийской молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма». - Омск, 2008. - С. 115-116.
5. Калинина (Трегубенко) В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С. Исследование закономерностей синтеза носителей катализаторов риформинга // Материалы VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». - Туапсе, 2008. - С. 210-211.

6. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на формирование и текстурные характеристики γ -Al₂O₃ // Материалы Всеукраинской конференции «Прикладная физическая химия и нанохимия». - Судак, 2009. - С. 73-74.
7. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Леонтьева Н.Н., Мороз Э.М., Белый А.С. Исследование структуры носителей и катализаторов риформинга рентгеновскими методами // Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма». - Омск, 2010. - С. 174-175.
8. Tregubenko V. Yu., Udras I.E., Belyi A.S. Investigation of Pt/ γ -Al₂O₃ systems in reforming reaction // The Russian-French Workshop on Catalysis, Petrochemistry and Biomass for Young Scientists. - Novosibirsk, 2010. – P. 37.
9. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Мороз Э.М., Белый А.С. Синтез и физико-химические свойства дефектного оксида алюминия – носителя эффективных катализаторов риформинга // Материалы Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы»: Тез. Докл. – Новосибирск, 2010. – С. 139.
10. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Талзи В.П., Белый А.С. Изучение влияния структурного модифицирования носителя – оксида алюминия – на физико-химические свойства катализаторов риформинга // Сборник научных трудов всероссийской научной школы для молодежи «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений». - Томск, 2010. – С. 19-20.

Список цитируемой литературы:

1. Белый, А.С. Дизайн катализаторов риформинга. Создание новых технологий производства моторных топлив на их основе / А.С. Белый // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 49. - №4. - С. 587-591.
2. Лыгин, В.И. Изменение поверхности оксида алюминия в зависимости от фазового состава, термической обработки и адсорбции молекул / В.И. Лыгин // Журнал физической химии. - 2004. - Т.78. - № 8. - С. 1469-1474.
3. Мороз, Э.М. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов / Э.М. Мороз // Успехи химии. - 2011. - Т. 80. - Вып. 4. - С. 315-334.
4. Kwak, J.H. Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalysts phases of platinum on γ -Al₂O₃ / J.H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C.-W. Yi, D.H. Kim, C.H.F. Peden, L.F. Allard, J. Szanyi // Science. - 2009. – V. 325. - P. 1670-1673.