

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА Al-Cr-КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

Купцов А.В., Болдырева Н.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп.

Академика Лаврентьева, 5

avaddon2009@rambler.ru

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ система представляет большой интерес как эффективный катализатор для дегидрирования насыщенных $\text{C}_3\text{-C}_5$ углеводородов. Оптимизация свойств данного катализатора (в том числе и количества нанесенного оксида хрома) с целью увеличения каталитических характеристик в реакциях дегидрирования является актуальной задачей. Одной из наиболее важных проблем является определение фазового состава катализатора, исследование различных состояний активного компонента катализатора и их роли в реакции дегидрирования. При изучении фазового состава $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора физическими методами (РФА, ИКС, ПЭМ ВР), возникло много вопросов о состояниях нанесенного оксида хрома катализатора, на которые данные методы исследования ответить не позволяют. Одним из таких вопросов является обнаружение фазы поверхностного хрома и получение данных о количественном содержании фаз.

В данной работе для решения этих проблем предложено воспользоваться безэталонным химическим методом фазового анализа – методом дифференцирующего растворения (метод ДР). Метод позволяет без использования эталонных образцов качественно и количественно определять фазовый состав катализатора. Данным методом можно обнаруживать различные модификации фаз: кристаллические фазы с различными видами дефектов структуры, плохо окристаллизованные, аморфные, пространственно неоднородные и фазы переменного состава.

В работе проведено исследование фазового состава двух серий образцов нанесенного $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора с различным содержанием хрома методом ДР. Первая серия представляет собой образцы с содержанием хрома от 2 до 12 масс. %. Проведено качественное и количественное определение фазового состава образцов, сделаны выводы о зависимости фазового состава от количества нанесенного оксида хрома и целесообразности использования больших количеств хрома. Вторая серия образцов представляет собой катализаторы с одинаковым содержанием хрома, но разными каталитическими характеристиками. С помощью метода ДР удалось установить различия в фазовом составе образцов, которые могут оказывать влияние на каталитические характеристики. Разработана и подробно описана методика выполнения фазового анализа; предложен и успешно применен быстрый способ количественного определения активной фазы катализатора и валентности хрома в данной фазе.

Предложенный метод ДР позволил быстро, без использования нескольких физических методов исследования и эталонов фаз, получить данные о фазовом составе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, состоянии нанесенного оксида хрома, определить количества фаз и их местонахождение в объеме пробы. Установлено, что шестивалентный хром находится в поверхностном слое в двух формах: в виде хорошо водорастворимой формы (в виде хроматов с примесными элементами Na, K, Mg, Ca) и в виде прочно связанной с носителем хорошо кислоторастворимой формы (активной фазы в реакциях дегидрирования). Нанесение больших количеств хрома не приводит к увеличению каталитических характеристик, а приводит к образованию неактивной фазы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и насыщению твердого раствора на основе Al_2O_3 по хрому. Полученные данные существенно дополнили сведения, полученные физическими методами, и помогли решить задачи, направленные на оптимизацию свойств катализатора.