

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Тагандурдыева Нурджахан Акмурадовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО
АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Нараев Вячеслав Николаевич

Апатиты – 2021

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Физико-химические основы процесса изомеризации углеводородов.....	14
1.1.1 Равновесие процесса изомеризации углеводородов	14
1.1.2 Механизмы и кинетика процесса изомеризации углеводородов.....	16
1.2 Катализаторы процесса изомеризации углеводородов	19
1.2.1 Структура и свойства носителей катализаторов изомеризации	23
1.2.2 Промышленные катализаторы изомеризации углеводородов	25
1.3 Структура, свойства и получение активных оксидов алюминия.....	28
1.4 Гидроксиды алюминия – предшественники γ - и η - активных оксидов алюминия	32
1.4.1 Кристаллическая структура и методы получения псевдобемита	33
1.4.2 Кристаллическая структура и методы получения байерита	34
1.5 Реологические аспекты получения гранулированных носителей	36
Заключение к главе 1	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Получение образцов гидроксида алюминия – байерита.....	43
2.2 Приготовление гранулированных образцов η - Al_2O_3 -носителя.....	45
2.3 Исследование физико-химических свойств образцов гидроксида и оксида алюминия	47
2.4 Изучение свойств формовочных паст.....	51
2.5 Определение функции кислотности поверхности синтезированных образцов носителей	52
2.6 Исследование структурно-прочностных свойств гранулированных носителей	54

2.7	Тестирование синтезированных образцов носителей в модельном процессе изомеризации н-бутана.....	56
3	ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ – БАЙЕРИТА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА АЛЮМИНИЯ	60
3.1	Влияние условий синтеза на фазовый и химический составы осажденного гидроксида алюминия и получаемого из него оксида алюминия.....	61
3.2	Результаты ИК-спектроскопического анализа синтезированных порошков байерита и η - Al_2O_3	79
3.3	Анализ дисперсного состава синтезированных порошков байерита и η - Al_2O_3	81
3.4	Исследование характеристик алюмогидроксидного связующего – псевдобемита	82
4	РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ФОРМОВАНИЯ БАЙЕРИТА И РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ И ПРОЧНОСТИ ЭКСТРУДАТОВ	86
4.1	Изучение реологических свойств формовочных паст для экструдирования	86
4.1.1	Формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита	86
4.1.2	Формовочные пасты на основе порошка гидроксида алюминия – байерита	90
4.1.3	Формовочные пасты из порошков синтезированных гидроксида или оксида алюминия и псевдобемита в качестве связующего	92
4.2	Влияние условий приготовления гранулированного η - Al_2O_3 -носителя на его кислотно-основные и структурно-прочностные свойства.....	97
4.3	Исследование распределения объема пор по их размерам на основании анализа изотерм адсорбции-десорбции азота гранулированных носителей	101
4.4	Исследование гранулированных носителей в процессе изомеризации н-бутана	110

4.5 Принципиальная технологическая схема получения гранулированного алюмооксидного носителя и оценка эффективности разработанной технологии	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	122
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о наработке опытных партий алюмооксидных носителей	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Технологическая инструкция на процесс изготовления опытных партий алюмооксидных носителей	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. В мировом производстве моторных топлив наблюдается постоянное ужесточение требований к показателям качества продукции [1]. Это связано с тем, что транспорт является одним из основных источников загрязнения воздуха токсичными веществами [2, 3]. Наряду с необходимостью снижения вредных выбросов, стоит задача повышения октановых характеристик топлив, так как использование бензинов с большим октановым числом (определяется по моторному (ММ) и исследовательскому методам (ИМ)) позволяет значительно повышать мощность двигателей без изменения их габаритов за счет снижения удельного расхода топлива [4-7].

Базовым компонентом при компаундировании моторных топлив в РФ является катализатор процесса риформинга, содержащий 50 – 70 % ароматических углеводородов, при сгорании которых образуются токсичные и канцерогенные вещества [8-11]. Следовательно, необходимым компонентом для увеличения октанового числа является неароматическая часть бензина, в частности, изомеризат пентан-гексановой фракции [7, 9, 12-14]. Этот продукт характеризуется высоким значением октанового числа (89 – 92 пунктов по ИМ), низкой себестоимостью по сравнению с другими неароматическими высокооктановыми компонентами, а также отсутствием серосодержащих, непредельных и ароматических углеводородов в своем составе [7, 15]. Эти преимущества указывают на приоритетное значение процесса изомеризации и ее экономическую целесообразность в решении проблемы повышения качества современных автомобильных бензинов [16, 17].

По прогнозам, в России к 2030 году число установок изомеризации возрастет вдвое. Следовательно, можно ожидать, что существенно возрастет и потребление катализаторов процесса изомеризации как в натуральном, так и в стоимостном выражении. Однако, реализуемые на отечественных нефтеперерабатывающих заводах процессы изомеризации базируются на

зарубежных технологиях, что предполагает применение импортных катализаторов. Решение проблемы импортозамещения за счёт применения технологических процессов, разработанных учёными Советского Союза невозможно, даже несмотря на высокий уровень этих технологий, так как источники сырья, на которых они базировались, после распада СССР остались за пределами Российской Федерации [14]. Поэтому на сегодняшний день существует острая необходимость разработки отечественных импортозамещающих технологий производства катализаторов изомеризации на основе отечественного сырья, а также носителей для них, от которых зависят в первую очередь селективность, экономичность и простота технологии рассматриваемого процесса.

Процессы изомеризации подразделяются на три основных типа: высоко-, средне- и низкотемпературные [18]. Наиболее широкое применение в промышленности получили процессы низкотемпературной изомеризации парафиновых углеводородов. Хлорированные алюмоплатиновые катализаторы ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$), содержащие платину в количестве 0,3 – 0,4 %масс., являются наиболее активными и широко применяемыми катализаторами низкотемпературной изомеризации из предлагаемых в настоящее время. Повышенная активность данного катализатора позволяет вести изомеризацию с высокой степенью превращения и селективностью по целевым продуктам при низких температурах (100 – 180 °C) и, следовательно, получать продукты с более высокими октановыми числами [19, 20].

В качестве носителей для упомянутых катализаторов применяют преимущественно метастабильные модификации оксида алюминия (γ - и η - Al_2O_3), которые имеют значительный температурный диапазон существования фаз (γ - Al_2O_3 – (450 – 850) °C; η - Al_2O_3 – (250 – 550) °C) [21-32].

Исследователи [22, 24, 26, 29, 30, 33-36] считают, что эти модификации фактически представляют собой одну и ту же нестехиометрическую шпинельную структуру, однако, γ - и η - Al_2O_3 демонстрируют разные свойства в полиморфных

превращениях. Это обусловлено различным структурным расположением алюминиевых вакансий, образующихся в результате прокаливания соответствующего гидроксида алюминия при повышенных температурах, что приводит к различию координационного числа и эффективного заряда атомов алюминия на поверхности [26, 27, 29, 30, 33, 35-37]. Такие изменения состояния поверхностных атомов приводят к увеличению кислотности у η - Al_2O_3 по сравнению с γ -модификацией, что является безусловным преимуществом для носителей катализаторов изомеризации [27, 30-32, 38].

η - Al_2O_3 получают, как правило, термическим разложением тригидроксида алюминия – байерита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [26, 29, 30, 39, 40]. Наиболее распространенным методом получения байерита является его осаждение из водных растворов солей алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2) растворами осадителя (NH_4OH , NaOH , KOH , HNO_3 , H_2SO_4) [24, 26, 34, 39, 40-45]. При осаждении байерит выпадает в виде крупных, малогидратированных и рыхлоупакованных кристаллов. Промежутки между кристаллами заполнены коллоидно-связанной водой, связь которой в байерите непрочна [46, 47]. По этой причине осадки байерита склонны к тиксотропному течению и под воздействием сдвиговых нагрузок, имеющих место при приготовлении формовочных паст и их экструдировании, резко разжижаются, а при снятии сдвиговых нагрузок резко структурируются. Это значительно усложняет процесс формования рассматриваемого тригидроксида и ставит задачу нахождения условий приготовления гранулированного η - Al_2O_3 -носителя, соответствующего требованиям пригодности для катализаторов изомеризации углеводородов (содержание натрия и железа не более 0,02 %масс., объем пор не менее 0,32 см³/г, удельная поверхность не менее 300 м²/г) [48].

Отечественными компаниями, специализирующимися на производстве оксида алюминия для нефтеперерабатывающей промышленности, а также катализаторов и носителей на основе оксида алюминия являются: «Ишимбайский Специализированный Химический Завод Катализаторов», ЗАО «Промкатализ»,

АО «СКТБ «Катализатор», «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», производящие, главным образом, γ - Al_2O_3 по «алюминатной» технологии осаждения, сопряженной с образованием большого количества сточных вод. Однако, η - Al_2O_3 в промышленном масштабе в России не производится. Единственным мировым производителем этого продукта, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов изомеризации (в части допустимого количества примесей натрия и железа), является компания Sasol Germany GmbH (Германия).

Степень разработанности темы диссертации. Распространенным методом получения гранулированных носителей различных форм и размеров является экструзионное формование. Согласно литературным данным [49-53], состав формовочных паст для экструзии влияет на их реологические характеристики и на текстурные и механические свойства получаемых экструдатов. Несмотря на широкое применение η - Al_2O_3 в качестве носителя катализаторов, исследования влияния фазового и дисперсного составов исходного сырья, состава дисперсионной среды, а также влажности формовочной пасты на их реологические характеристики и структурно-прочностные характеристики конечного носителя в литературе не представлены.

Цель работы – разработка научных основ технологии получения гранулированного η - Al_2O_3 -носителя для катализаторов процесса изомеризации углеводородов.

Исходя из поставленной цели, сформулированы следующие **задачи**:

1 обоснование условий осаждения тригидроксида алюминия – байерита, обеспечивающих его максимальный выход и минимально возможное содержание примесей натрия и железа в нем, и исследование физико-химических свойств полученных осадков;

2 исследование реологических свойств и возможности использования концентрированных суспензий – формовочных паст на основе байерита для получения гранулированных η - Al_2O_3 -носителей;

3 исследование влияния пластифицирующих добавок поверхностно-активного вещества и кислоты-пептизатора на реологические характеристики формовочных паст для экструзии и свойства получаемых из них гранулированных носителей;

4 оценка влияния дисперсного и фазового состава гидроксидно-оксидных компонентов формовочных паст на текстуру гранулированных носителей;

5 определение эффективности использования гидроксида алюминия – псевдобемита в составе формовочных паст для улучшения их реологических характеристик и получения механически прочных носителей;

6 тестирование полученных образцов гранулированного алюмооксидного носителя в модельном процессе изомеризации *n*-бутана;

7 разработка принципиальной технологической схемы получения гранулированного алюмооксидного носителя и технологической инструкции на процесс его изготовления для алюмоплатиновых катализаторов низкотемпературной изомеризации углеводородов.

Научная новизна:

1 Определены и обоснованы температурно-временные условия осаждения тригидроксида алюминия – байерита из водных растворов нитрата алюминия и аммиака, обеспечивающие его максимальный выход и минимально возможное содержание примесей натрия и железа в нем.

2 Впервые исследованы и охарактеризованы концентрированные суспензии на основе байерита – формовочные пасты для экструдирования и получения гранулированного η - Al_2O_3 -носителя и выявлены их особенности как высокодисперсных структурированных систем.

3 Впервые изучено влияние содержания поливинилового спирта в формовочных пастах из байерита на их реологические характеристики и свойства получаемых гранулированных носителей. Показано, что его оптимальное содержание, обеспечивающее возможность экструдирования байерита и

получения тонкопористых гранул $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, составляет $(1,5 \pm 0,1)$ %масс. от массы гидроксида алюминия в пасте.

4 Исследовано влияние на текстуру гранулированных алюмооксидных носителей введения в формовочные пасты из байерита инертной добавки – порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что повышение содержания $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочной пасте ведет к росту как размеров пор, так и доли объема пор диаметром 50 – 80 нм, что может быть применено для регулирования текстуры $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителей.

5 Изучено влияние введения гидроксида алюминия – псевдобемита в состав формовочных паст из байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на характер их течения при экструдировании. Обнаружено увеличение прочности как коагуляционной структуры формовочных паст, так и механической прочности гранул полученных алюмооксидных носителей.

6 Подана заявка на выдачу патента на изобретение (регистрационный №2021114421 от 20.05.2021 года) «Способ приготовления гранулированного активного оксида алюминия», совокупность условий которого обеспечивает новизну технического решения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены оптимальные параметры процесса осаждения гидроксида алюминия с преимущественно байеритной структурой из водных растворов нитрата алюминия и аммиака. Представлен массив данных о влиянии состава формовочных паст для экструзии на основе синтезированных осадков на их реологические характеристики и свойства гранулированного активного оксида алюминия для хлорированных алюмоплатиновых катализаторов изомеризации углеводородов ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$). Полученные данные положены в основу разработки принципиальной технологической схемы и технологической инструкции получения гранулированного $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя для катализаторов процесса низкотемпературной изомеризации углеводородов. Разработанная технология

апробирована выпуском опытных партий носителя и положительными результатами их тестирования в модельном процессе изомеризации *n*-бутана.

Методология и методы диссертационной работы. Поставленная цель диссертационной работы достигалась с помощью лабораторной базы кафедры «Общей химической технологии и катализа», научной исследовательской лаборатории «Каталитические технологии» и Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) при использовании современных стандартизированных физико-химических методов исследования. Методологическая основа исследований базируется на системном подходе к анализу результатов исследований, выявлении основных проблем и путей их решения, реализации обоснованных методов исследований, применении теоретического подхода к интерпретации экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1 Закономерности изменения фазового состава осадков гидроксида алюминия, получаемых из водных растворов нитрата алюминия и аммиака, в зависимости от температуры реакционной среды и продолжительности процессов осаждения и старения.

2 Результаты исследования реологических свойств формовочных паст на основе байерита с различной влажностью.

3 Влияние введения поливинилового спирта в формовочные пасты из байерита на их реологические характеристики, экструдированность и свойства получаемых гранул η - Al_2O_3 .

4 Регулирование текстуры гранулированных носителей введением в байеритсодержащие формовочные пасты порошка η - Al_2O_3 .

5 Эффективность введения псевдобемита в состав формовочных паст с целью изменения характера течения последних при экструзии и увеличения прочности их коагуляционной структуры.

6 Результаты исследования активности синтезированных образцов гранулированных носителей в модельном процессе изомеризации *n*-бутана.

7 Принципиальная технологическая схема получения гранулированного алюмооксидного носителя для алюмоплатиновых катализаторов низкотемпературной изомеризации углеводородов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается многократной воспроизводимостью синтеза с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, интерпретацией полученных экспериментальных данных с помощью теоретических подходов и использованием современных физико-химических методов исследования и оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на VII научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2017» (Санкт-Петербург, 2017); IV Всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2018); XVII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации» (Пенза, 2018); IX научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2019» (Санкт-Петербург, 2019); V Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием «Дни науки-2019» (Санкт-Петербург, 2019); XI Международном молодежном форуме «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2019); Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Санкт-Петербург, 2020).

Личный вклад автора. Автором самостоятельно проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации, синтезированы предшественники, из которых получены, изучены и протестированы образцы алюмооксидных носителей для катализаторов изомеризации углеводородов. Полученные результаты критически проанализированы, обобщены и оформлены в виде статей, тезисов докладов и текста диссертации. Автор лично выступала с докладами на научных конференциях, принимала участие в постановке цели и формулировании задач диссертационной работы, планировании эксперимента.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11-ти научно-технических работах, из которых 3 статьи в журналах, входящих в утвержденный Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации (ВАК РФ) перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, одна из статей реферирована в международной химической базе данных *Chemical Abstracts Service (CAS)*.

По результатам исследований подготовлена и подана в Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС) «Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам» заявка на выдачу патента на изобретение (регистрационный №2021114421 от 20.05.2021 года).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами, списка использованной литературы из 191 наименования и приложений. Диссертационная работа изложена на 165 страницах, содержит 16 таблиц и 52 рисунка.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические основы процесса изомеризации углеводородов

Технология процесса изомеризации легких парафиновых углеводородов с целью получения *изо*-алканов приобрела особо важное значение в производстве моторных топлив. Процесс изомеризации легких бензиновых фракций, выкипающих до 70 °С и представляющих собой парафины C₅-C₆ в основном линейного строения, обладает рядом несомненных достоинств. Прежде всего, это высокий выход изомеризата (до 97 – 99 %), простота технологии и более низкая себестоимость производства по сравнению с процессами алкилирования и производства высокооктановых кислородсодержащих соединений [9].

Целью изомеризации легкого бензина является повышение октанового числа за счет перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов в изомерную [54-57]. При этом скелетной перестройке подвергаются в основном пентаны и гексаны, поскольку гептаны и более тяжелые парафины главным образом гидрокрекируются до газообразных углеводородов, а ароматические насыщаются до циклопарафинов. Эти побочные в процессе изомеризации реакции приводят к увеличению упругости паров продукта и снижению его октанового числа [58, 59].

1.1.1 Равновесие процесса изомеризации углеводородов

Реакции изомеризации являются обратимыми и протекают без изменения объема [19, 60]:



Следовательно, равновесие процесса зависит только от температуры: низкие

температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и, следовательно, получению изомеризата с более высокими октановыми числами [60-63]. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *n*-парафина [64]. Высокие температуры термодинамически неблагоприятны для получения более разветвленных *изо*-парафинов с высоким октановым числом [65].

На основании расчетных и экспериментальных данных Ю.М. Жоров и другие [12, 19, 60, 66] отметили общие термодинамические закономерности изомеризации парафиновых углеводородов:

1 Изомеризация *n*-парафинов экзотермический процесс с тепловым эффектом от 2 до 20 кДж/моль практически не зависящим от температуры;

2 Тепловой эффект изомеризации *n*-парафина определяется не числом заместителей в боковой цепи, а их взаимным расположением (при образовании 2-метилзамещенного изомера тепловой эффект реакции почти в два раза ниже, чем в случае 3-метилзамещенного изомера);

3 Рост температуры ведет к уменьшению всех констант равновесия. Таким образом, для изомеризации *n*-парафинов термодинамически благоприятны низкие температуры, причем с уменьшением температуры возрастает вероятность образования 2,2-, 2,3-диметилзамещенных, затем 2-метил- и 3-метилзамещенных изомеров.

При осуществлении процессов изомеризации пентан-гексановой фракции, выкипающей до 70 °С, необходимо учитывать, кроме содержания в сырье пентана и гексана, также и других высококипящих парафинов, а также нафтеновых и ароматических углеводородов, содержание которых зависит от качества ректификации и от типа нефти. Их наличие оказывает отрицательное воздействие в процессе изомеризации, уменьшая глубину превращения пентан-гексановой фракции.

На глубину изомеризации оказывает влияние и соотношение пентанов и гексанов в сырье. Изомеризация *n*-гексана протекает более глубоко в присутствии

значительных количеств пентана, тогда как изомеризация *n*-пентана подавляется гексанами. Влияние гексанов на изомеризацию *n*-пентана связывается с особенностями капиллярной конденсации углеводородного сырья на катализаторах различной пористой структуры [19, 59].

1.1.2 Механизмы и кинетика процесса изомеризации углеводородов

Химизм процесса изомеризации заключается в перегруппировке молекулярной структуры *n*-парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом [54-57].

Кинетика и механизм изомеризации зависят от типа катализатора и условий проведения процесса [66]. Различают кислотный механизм и бифункциональный для твердых кислотных систем преимущественно с нанесенной платиной. В обоих механизмах проявляется первый порядок реакции по углеводороду и наиболее важными стадиями в процессе являются образование карбениевых ионов и их перегруппировка на поверхности катализатора [66, 67].

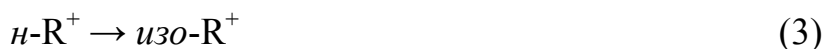
Необходимость проведения изомеризации в атмосфере водорода при использовании металлсодержащих катализаторов, связана с сокращением коксоотложения, так как более вероятно участие водорода не в гидрировании образующихся "коксогенных" соединений, а в подавлении их образования.

Несмотря на различный механизм превращения парафиновых углеводородов на катализаторах изомеризации, для них наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода. Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы исходного парафинового углеводорода. При низком давлении водорода скорость изомеризации определяется скоростью образования ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу вследствие

вытеснения их с поверхности катализатора водородом. Таким образом, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода (от нуля до экстремального значения) связано с невозможностью образования на поверхности катализатора прочно адсорбированных соединений. С увеличением парциального давления водорода выше экстремального значения, промежуточные соединения и водород начинают конкурировать за участки поверхности катализатора, которые ответственны за протекание реакции, вследствие чего дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции [68].

Кислотный механизм

В случае применения в качестве катализатора кислот процесс изомеризации протекает в несколько стадий [69-73]:



Присоединение протона к *n*-алкану протекает по реакции (2) с образованием карбениевого иона, который по реакции (3) подвергается перегруппировке, а далее превращается в *изо*-алкан в реакции (4) гидридного переноса с *n*-алканом.

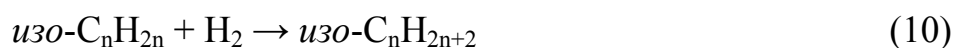
При проведении процесса изомеризации под высоким давлением водорода взаимодействие карбениевого иона с водородом по реакции (5) становится значимее, чем реакция (4). В данном случае водород рассматривается как агент передачи цепи.

Добавление небольшого количества алкенов в реакционную систему приводит к росту скорости образования карбениевых ионов, а, следовательно, и скорости процесса изомеризации [67].

Бифункциональный механизм

При осуществлении изомеризации с участием бифункциональных катализаторов превращения идут на центрах двух типов: металлических и кислотных. Множество предложенных механизмов зависят от температуры процесса, давления водорода, концентрации металлических и кислотных центров на поверхности катализатора [19, 66, 67, 74-77].

Согласно [67], *n*-алкан дегидрируется на металлических центрах до соответствующего алкена по реакции (6), который далее изомеризуется на кислотных центрах в *изо*-алкен по реакциям (7 – 9). Затем образовавшийся *изо*-алкен вновь гидрируется на металлических центрах катализатора, превращаясь в *изо*-алкан по реакции (10). Лимитирующей стадией по данному механизму является перегруппировка карбениевых ионов по реакции (8).



Считается, что вышеуказанный бифункциональный механизм имеет место при проведении процесса изомеризации с участием платины, нанесенной на оксиды алюминия, цеолиты или сульфатированный диоксид циркония.

Скорость изомеризации на бифункциональном катализаторе определяется как свойствами металла, так и носителя. Роль водорода – активирование металла и облегчение на нем хемосорбции углеводородов, блокирование ответственных за крекинг "сильных" кислотных центров [66].

1.2 Катализаторы процесса изомеризации углеводородов

Каталитические системы, проявляющие активность в изомеризации насыщенных углеводородов подразделяются следующим образом [27, 66]:

- 1 Водородные кислоты (серная, фторсульфоновая, плавиковая);
- 2 Сверхкислоты;
- 3 Апротонные кислоты ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$, $\text{AlBr}_3 + \text{HBr}$);
- 4 Твердые оксиды и сульфиды (Al_2O_3 , $n\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}m\text{SiO}_2$, WS_2);
- 5 Металлические порошки

Водородные кислоты

Наиболее подробно изучены катализаторы жидкофазной изомеризации [27, 67]. В качестве каталитических систем используют серную кислоту и некоторые ее производные – кислоты общей формулы XSO_3H : хлорсульфоновою ClSO_3H , фторсульфоновою FSO_3H , этансульфоновою кислоту $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, бензолсульфокилоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, *n*-толуол-сульфокилоту $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, β -нафталинсульфокилоту $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$. Каталитическими свойствами в изомеризации обладают и другие сильные кислоты – ортофосфорная H_3PO_4 , хлорная HClO_4 , плавиковая HF . Все эти вещества проявляют каталитические свойства при температурах от 0 до 150 °C только в случае применения высококонцентрированных водных растворов (75 – 100 %масс.) [66, 78].

Особенностью водородных кислот как катализаторов является то, что они обычно не требуют промоторов. Вместе с тем эти кислоты могут промотировать другие катализаторы, например галогениды. В присутствии жидких водородных кислот осуществляются изомеризационные превращения насыщенных и олефиновых углеводородов.

Сверхкислоты

Скелетная изомеризация *n*-парафинов возможна при низких температурах с участием так называемых сверхкислот, полученных смешением равных мольных количеств HF и SbF_5 . [27, 79]. Во избежание испарения фтористого водорода и

углеводорода, реакцию необходимо проводить под давлением. Сверхкислоты проявляют высокую чувствительность к микропримесям олефинов и особенно диенов, а также ароматических углеводородов и соединений серы в изомеризуемых углеводородах. Важной особенностью сверхкислот как катализаторов скелетной изомеризации является то, что они позволяют получать все возможные изомеры с выходами, близкими к равновесным.

Применение жидких сверхкислот в качестве катализаторов изомеризации вызывает серьезные технологические затруднения из-за их невысокой стабильности, токсичности, коррозионной активности и сложности регенерации [79].

Апротонные кислоты («кислотные» галогениды алюминия)

Изучение хлорида и бромида алюминия [27] показало, что бромид алюминия является активным катализатором не только изомеризации, но и крекинга, причем, чем выше молекулярная масса углеводорода, тем большая его доля подвергается крекингу. Бромид алюминия значительно лучше растворяется в углеводородах, чем хлорид алюминия, и каталитические системы на основе $AlBr_3$ являются гомогенными. Однако, катализаторы изомеризации чаще готовят на основе хлорида алюминия. Это объясняется его большей доступностью по сравнению с $AlBr_3$ и тем, что катализаторы на основе $AlCl_3$ более селективны в отношении изомеризации [80].

Твердые оксидные и сульфидные катализаторы

В качестве катализаторов изомеризации могут быть использованы твердые оксидные катализаторы – оксид алюминия, кристаллические и аморфные алюмосиликаты [19, 27, 66, 78].

Чистый и промотированный оксид алюминия

Чистый оксид алюминия при низких температурах малоэффективен в скелетной изомеризации. В настоящее время получен ряд каталитически активных образцов галогенированного оксида алюминия, используемых непосредственно в качестве катализатора или носителя для осаждения платины

или палладия [27, 66].

Чистые и промотированные аморфные алюмосиликаты

По каталитическим свойствам в изомеризации углеводородов при невысоких температурах (до 200 °С) алюмосиликаты подобны сильным минеральным кислотам, например серной. Алюмосиликаты, как и серная кислота, при температурах ниже 200 °С изомеризуют насыщенные углеводороды, содержащие третичные углеродные атомы.

Изучение авторами [58, 75] превращений ароматических углеводородов при высоких температурах (выше 350 °С) показало, что основной реакцией на аморфных алюмосиликатах является крекинг, поэтому изомеризацию необходимо проводить в присутствии гидрирующего компонента и под давлением водорода для подавления побочных реакций, приводящих к коксообразованию.

Кристаллические алюмосиликаты

Каталитическая активность цеолитов зависит от ряда факторов, главным образом от природы обмененных катионов и от мольного соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе [81].

Натриевые формы цеолитов, а также цеолиты с частичной заменой катионов Na^+ на платину или палладий нецелесообразно использовать, хотя данная замена в случае других катионных форм приводит к созданию активных катализаторов [27, 66].

Замена натрия на катионы двух- или многовалентных металлов не позволяет получить высокоактивные каталитические системы. Однако такие формы цеолитов (кальциевые, кальций-лантановые и др.) можно использовать в качестве носителя для платины или палладия для получения бифункциональных катализаторов среднетемпературной изомеризации алканов [78, 81, 82].

Катализаторы на основе алюмо- и алюмосиликофосфатов

Катализаторы на основе алюмо- и алюмосиликофосфатов, содержащие металлы VI, VIII группы периодической таблицы Д. И. Менделеева, проявляют кислотные свойства и потенциально пригодны для использования в процессах

изомеризации.

Российские разработки неорганических материалов нового класса алюмо- и алюмосиликофосфатов цеолитного типа представляют большой интерес для производства катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Этот интерес обусловлен неоспоримыми достоинствами фосфатов поливалентных металлов: способностью к образованию разнообразных пористых каркасных структур, высокой термической и химической стабильностью, а также наличием кислотных центров [83].

Сульфидные катализаторы

Сульфидные катализаторы проявляют активность в изомеризации при температурах выше 350 °С и высоких давлениях водорода от 2 до 10 МПа, необходимых для подавления реакций крекинга. Проведение изомеризации при столь высоких температурах делает этот процесс неселективным [18, 26, 62]. Однако рост скорости изомеризации с увеличением молекулярной массы сырья побудил применить сульфидные катализаторы, а также катализаторы модифицированные диоксидом циркония и содержащие серный компонент для получения *изо*-парафинов C₁₂-C₁₈ [83].

Металлические порошки

Металлические порошки, нанесенные на инертные пленки использовались в качестве катализаторов изомеризации, для изучения каталитических свойств чистых металлов [27, 66].

Пленки платины, палладия, рутения, родия, иридия, осмия, а также вольфрама в атмосфере водорода активировали изомеризацию *n*-парафинов, причем наиболее активным металлом оказалась платина, однако, катализаторы, содержащие палладий, более термостабильны [27, 66, 78]. Тем не менее активность и стабильность металлических катализаторов ниже, чем у бифункциональных.

1.2.1 Структура и свойства носителей катализаторов изомеризации

Каталитические свойства рассмотренных выше каталитических систем для изомеризации *n*-алканов можно значительно улучшить при введении в них небольших количеств (0,2 – 0,4 %масс.) платины или палладия. Носители благородного металла (Pt или Pd) для катализаторов изомеризации условно делят на следующие группы [27, 66, 84]:

- 1 оксид алюминия с небольшим количеством прочно связанного галогена (до 5 %масс.);
- 2 оксид алюминия, содержащий больше 5 %масс. хлора;
- 3 алюмосиликаты (чаще кристаллические)

Платина на оксиде алюминия

Осаждение платины на фторированном или хлорированном в водном растворе оксиде алюминия (содержание галогена менее 5 %масс.) позволяет получить катализаторы высокотемпературной изомеризации (например, изомеризация *n*-парафинов в его присутствии идет при 300 – 400 °С), сохраняющие высокую активность в течение длительного времени при давлениях водорода 1 – 3,5 МПа [20, 85, 86]. Основным недостатком таких катализаторов является довольно высокая крекирующая и дегидрирующая активность. Скорости этих побочных реакций можно понизить, обрабатывая катализатор небольшим количеством сероводорода, добавляемого в поток водорода через слой катализатора, или подавая изомеризуемый углеводород, содержащий сернистые соединения [15].

На свойства катализатора сильно влияет размер кристаллитов платины, заметно изменяющийся при прокаливании за счет спекания. Для снижения риска спекания металла осаждение платины производят в количестве до 0,2 – 0,4 %масс. платины. В нем размеры кристаллитов Pt составляют ~ 5 нм.

Алюмоплатиновые катализаторы низкотемпературной изомеризации

В начале 60-х годов было отмечено, что введение в оксид алюминия хлора

из газовой фазы (пропуская пары хлорсодержащего соединения через оксид алюминия при повышенной температуре) позволяет получить катализатор, изомеризующий *n*-парафины при 60 – 200 °С [58, 59, 66, 78]. Необходимо отметить, что галогенированный оксид алюминия является активным (но нестабильным) катализатором и в отсутствие платины при тех же температурах.

Ингибирующее влияние на катализатор оказывают присутствующие в сырье микропримеси соединений серы, азота и кислорода, а также углеводороды разных классов (эти же примеси ингибируют и катализаторы высокотемпературной изомеризации, но при низких температурах их влияние особенно сильно).

При длительной эксплуатации катализаторов Pt/Al₂O₃-Cl особенно жесткие требования предъявляются к содержанию серы в сырье, которое не должно превышать 0,0001 %масс. [15, 27, 59]. При более значительном содержании серы катализатор не только быстро дезактивируется, но и его начальная активность оказывается значительно меньшей. Для катализаторов также нежелательны примеси олефинов и ароматических углеводородов, влияние которых менее ощутимо при низких температурах, чем при высоких, так как гидрирование протекает более глубоко. Однако низкие рабочие температуры данных катализаторов позволяют достичь максимального выхода изомеров, поэтому они широко распространены в промышленности [10].

Платина на алюмосиликатах

Осаждение платины на алюмосиликатах резко усиливает их изомеризующую активность. Например, аморфные алюмосиликаты не проявляют активности в изомеризации *n*-парафинов, а осаждение на них 0,5 %масс. платины позволяет получить активный катализатор. Особенностью алюмосиликатов, содержащих платину, является то, что они являются активными катализаторами в изомеризации нафтенов и ароматических углеводородов.

1.2.2 Промышленные катализаторы изомеризации углеводородов

Процессы изомеризации парафиновых углеводородов направлены на получение *изо*-бутана, *изо*-пентана и изомеризата пентан-гексановой фракции. Наиболее распространены процессы изомеризации прямогонных бензиновых фракций, выкипающих при «начале кипения (н.к.) – 70 °С» для получения компонентов высокооктановых автомобильных бензинов.

В мировой практике нашли применение несколько типов процессов изомеризации парафиновых углеводородов, их различия обусловлены свойствами применяемых катализаторов [10, 87]. Классификация процессов изомеризации парафиновых углеводородов по температурам и катализаторам представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Классификация процессов изомеризации алканов [88]

Технология изомеризации	T, °С	Катализатор	Содержание Pt, %масс.	ОЧ (ИМ) изомеризата «за проход»
Низкотемпературная	120 – 160	Pt на хлорированном Al ₂ O ₃	0,3	80 – 83
Среднетемпературная	180 – 220	Pt/ZrO ₂ /SO ₄ *	0,3 – 0,4	78 – 81
	250 – 300	Pt на цеолитах типа MOR и BEA	0,3 – 0,4	77 – 80
Высокотемпературная	340 – 380	Pt на фторированном Al ₂ O ₃	0,3 – 0,4	73 – 76

Примечание. ОЧ (ИМ) – октановое число по исследовательскому методу

* – платинооксидноциркониевый, промотированный сульфат-ионом

Катализатором для процесса высокотемпературной изомеризации (ВТИ) служит платина на фторированном оксиде алюминия. Низкая чувствительность данного катализатора к примесям в сырье, обусловила широкую применимость этого процесса. С другой стороны, поддержание высоких температур 360 – 420 °С и давлений 3,0 – 3,5 МПа, низкая селективность в сочетании с пониженным равновесным содержанием изомеров снижают эффективность данного процесса. Октановое число изомеризата пентан-гексановой фракции максимально составляет 76 пунктов по ИМ [19].

Процесс среднетемпературной изомеризации (СТИ) осуществляется в диапазоне температур 240 – 300 °С, что на 100 °С ниже, чем ВТИ. Вследствие понижения температуры процесса увеличивается доля *изо*-компонентов. Сырье СТИ, как правило, требует гидроочистки от примесей серы и влаги.

Первым процессом СТИ пентан-гексановых фракций, стал процесс «Nysomer», разработанный фирмой Shell. Процесс осуществляется при температурах 230 – 290 °С, избыточном давлении водорода 1,4 – 4,2 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 – 3 ч⁻¹ [89]. Катализатор содержит высокодисперсную платину на морденитсодержащем носителе. Октановое число пентан-гексановой фракции в этом процессе может быть увеличено на 10 – 12 пунктов по ИМ [90].

В СССР первыми разработчиками процессов ВТИ и СТИ являются Н.Р. Бурсиан с сотрудниками ВНИИНефтехим [19]. Процесс ВТИ *n*-пентана и пентан-гексановых фракций на фторированном алюмоплатиновом катализаторе был реализован на ряде предприятий, в том числе за рубежом. Процесс СТИ был основан на применении платинированного морденитсодержащего катализатора, разработчиком которого является ОАО «НПП Нефтехим» [91].

В последнее время предлагается к использованию процесс изомеризации парафиновых углеводородов, катализатором для которого служит платина на сульфатированном оксиде циркония. Данный процесс осуществляется при температурах 140 – 200 °С, что обуславливает более высокое содержание

парафиновых углеводородов изостроения по сравнению с процессом на цеолитных катализаторах и как следствие увеличивается октановое число пентан-гексановых фракций. Фирма UOP является первым разработчиком этого процесса, именуемого «Par-Isom», осуществляемого на катализаторе LPI-100, который успешно эксплуатируется на одном из североамериканских НПЗ [92, 93]. Отечественным аналогом цирконийсодержащего катализатора является катализатор СИ-2, разработанный ОАО «НПП Нефтехим» [91].

Катализатором в процессах низкотемпературной изомеризации (НТИ) парафиновых углеводородов, как правило, является хлорированный оксид алюминия с добавлением 0,3 – 0,4 %масс. платины [48, 94]. Хлорированные алюмоплатиновые катализаторы (Pt/Al_2O_3-Cl) – это наиболее активные катализаторы из предлагаемых в настоящее время. Они получили широкое применение в нефтепереработке. Повышенная активность данного катализатора позволяет вести изомеризацию с высокой степенью превращения и селективностью по целевому продукту при низких температурах 100 – 180 °С [10, 19, 20].

Процесс «Repex» фирмы UOP позволяет обеспечивать октановое число продукта на уровне 82 – 84 пунктов по ИМ. При комбинации с системами разделения парафинов и возвратом непревращенных *n*-пентана и *n*-гексана, а также низкооктановых монометилпентанов, октановое число продукта может быть увеличено до 87 – 93 пунктов по ИМ.

Преимущества НТИ заключаются в получении продуктов с более высокими октановыми числами и в уменьшении эксплуатационных затрат, что ведет к возрастанию интереса к процессу низкотемпературной изомеризации.

1.3 Структура, свойства и получение активных оксидов алюминия

Различают большое количество разнообразных фаз оксида алюминия, взаимосвязь которых друг с другом и с предшествующими им фазами гидроксида алюминия проиллюстрирована на рисунке 1.

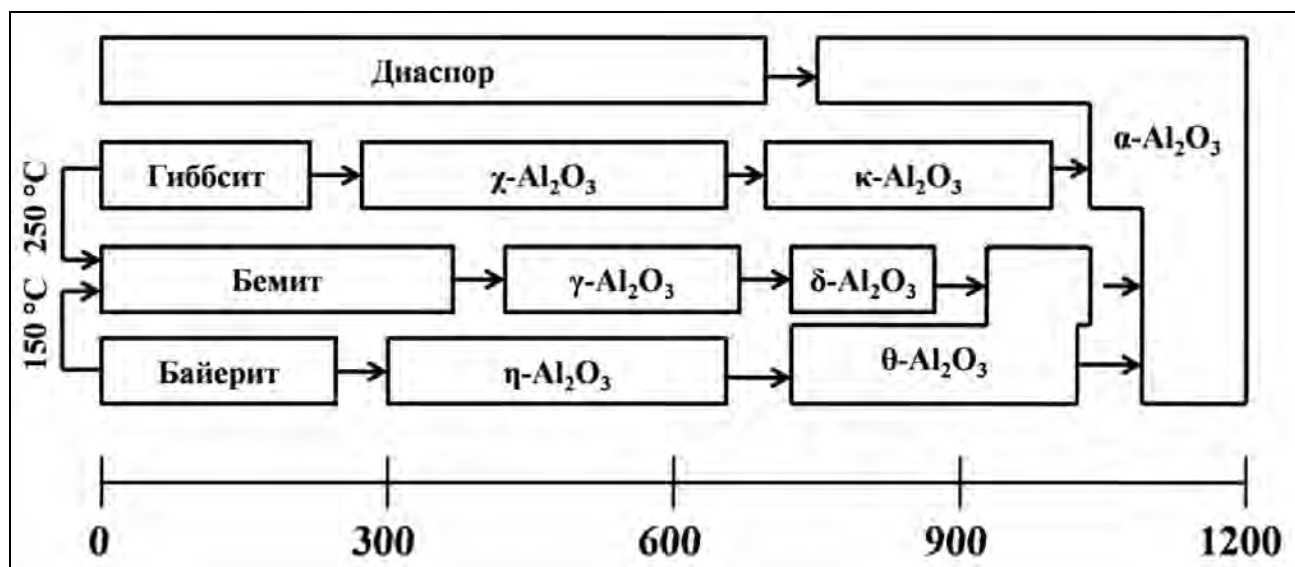


Рисунок 1 – Последовательность фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия [26, 29, 41]

γ - Al_2O_3 и η - Al_2O_3 – модификации активного оксида алюминия, которые нашли наибольшее применение в качестве катализаторов и их носителей [24, 26, 28-30, 31, 32, 34, 41, 95]. Они характеризуются высокими значениями удельной поверхности (200 – 500 м²/г), широким набором поверхностных гидроксильных групп и стабильностью в температурном интервале (γ - Al_2O_3 – (450 – 850) °С; η - Al_2O_3 – (250 – 550) °С), подходящем для очень многих каталитических реакций [21-30].

η - Al_2O_3 имеет большую удельную поверхность (350 – 500 м²/г), чем γ - Al_2O_3 (200 – 280 м²/г) [96]. Кроме того, η - Al_2O_3 имеет более высокую кислотность поверхности, чем γ - Al_2O_3 , что является безусловным преимуществом для носителей катализаторов изомеризации [27, 29, 30, 40].

Эти оксиды имеют одну и ту же нестехиометрическую шпинельную структуру с общей формулой $A_2B_2O_4$ [23, 27, 28, 34, 56, 97]. Ионы кислорода в структуре шпинели образуют плотную кубическую упаковку, а катионы А и В расположены в пустотах между ионами кислорода, которые делятся на октаэдрические – между шестью ионами, и тетраэдрические – между четырьмя ионами (рисунок 2). Элементарная ячейка оксидов образована 32 атомами кислорода и $21\frac{1}{3}$ атомами алюминия, распределенными по 16 октаэдрическим и 8 тетраэдрическим пустотам, что объясняет деформированность и разупорядоченность решётки [22, 24, 26, 29, 34, 96].

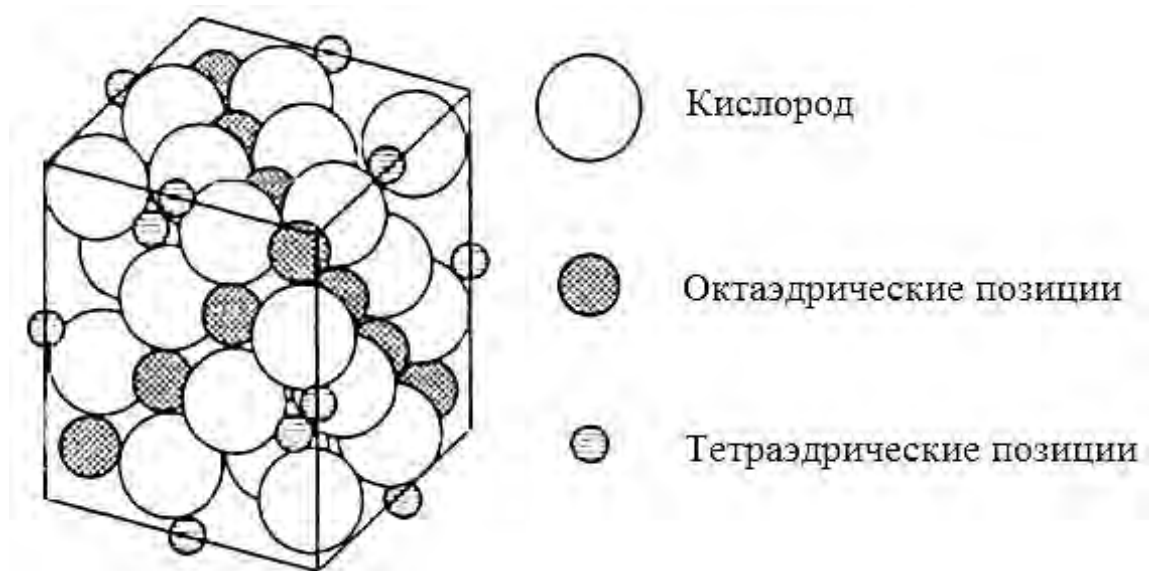


Рисунок 2 – Элементарная ячейка γ -оксида алюминия [96]

Различия между γ -Al₂O₃ и η -Al₂O₃ проявляются в распределении вакансий по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. Предполагается, что в γ -Al₂O₃ вакансии преимущественно расположены в октаэдрах, а в η -Al₂O₃ – в тетраэдрах [26, 34, 98-100].

Решетки γ - и η -модификаций оксида алюминия сильно разупорядочены: степень разупорядоченности γ -Al₂O₃ определяется в основном беспорядком в расположении атомов алюминия и прежде всего в тетраэдрических плоскостях.

Решетка η-формы более хаотична, чем γ-формы, что определяет их отличные поверхностные кислотные и каталитические свойства [24, 26, 29].

Химическая природа поверхности активного оксида алюминия имеет определяющее значение для его каталитических и адсорбционных свойств. Каталитическую активность оксидов алюминия в большинстве случаев связывают с наличием на их поверхности кислотных центров [24, 27, 29, 30].

Исследования [29, 30], касающиеся активных оксидов алюминия, выявили присутствие гидроксильных групп на их поверхности, что объясняет наличие Бренстедовских кислотных центров, которые проявляются чрезвычайно слабо [101]. Дегидратация и дегидроксилирование поверхности приводит к появлению координационно-ненасыщенных атомов кислорода (основание Льюиса) и алюминия (кислота Льюиса) (рисунок 3) [24, 34, 102].

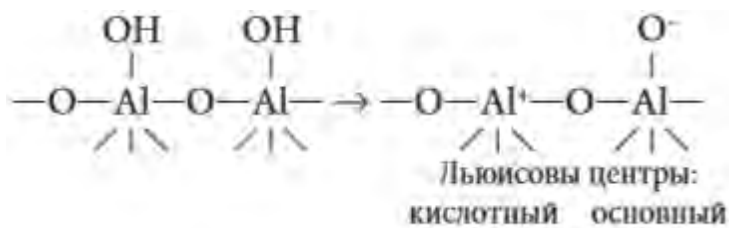


Рисунок 3 – Типы Льюисовских центров на поверхности активного оксида алюминия [24]

На дегидроксилированной поверхности Al_2O_3 могут присутствовать пять типов OH-групп, различающиеся конфигурацией ближайшего окружения [24, 97]. Их свойства определяются структурой того фрагмента, с которым они связаны (рисунок 4) [24].

Так, из двух типов OH-групп (I и II) тип I — терминальная гидроксильная группа, связанная с алюминием, находящимся в тетраэдрической координации, — наиболее основной, а тип II — мостиковая гидроксильная группа между двумя ионами алюминия, находящимися в тетраэдрической и октаэдрической

координации, — наиболее кислый. Таким образом, мостиковые ОН-группы более кислые по сравнению с терминальными.

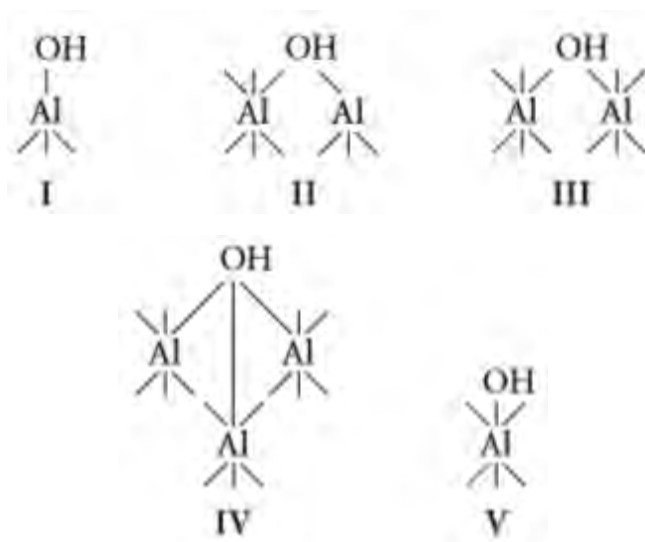


Рисунок 4 – Типы гидроксильных групп на поверхности активного оксида алюминия [24]

Примеси натрия уменьшают количество активных кислотных центров, следовательно, и их силу, что уменьшает активность оксида алюминия в кислотно-катализируемых реакциях. С другой стороны, натрий повышает стабильность активного оксида алюминия по отношению к фазовым переходам [29].

Для получения активного оксида алюминия используются в основном две модификации гидроксида алюминия: байерит и бемит.

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают термическим разложением тригидроксида алюминия байеритной структуры [24, 29, 30, 33, 35]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получают чаще всего из дисперсной формы бемита – псевдобемита, характеризующегося высокой удельной поверхностью (до $600 \text{ м}^2/\text{г}$) и большим по сравнению с кристаллическим бемитом содержанием дополнительных молекул воды в структуре [84].

1.4 Гидроксиды алюминия – предшественники γ - и η - активных оксидов алюминия

Активный оксид алюминия получают, как правило, термическим разложением соответствующей модификации гидроксида алюминия. Основные характеристики активного оксида алюминия: количество и природа примесей, фазовый состав, кислотно-основные свойства поверхности, величина удельной поверхности, объём пор и распределение их по размеру, физико-механические свойства – все они связаны со структурой и морфологией исходного гидроксида алюминия [32, 34, 103, 104]. Условия его получения играют определяющую роль в формировании таких свойств активного оксида алюминия как кристаллическая и пористая структура, механическая прочность гранул, насыпная плотность и, в конечном итоге, адсорбционная и каталитическая активность [24].

Известны три основные промышленные технологии получения гидроксидов алюминия [26, 29, 39, 41, 105], однако ни одна из них не даёт фазово-чистого осадка, за исключением окисления амальгамированного алюминия водой по Шмее.

Гидролиз алкоголятов

Получение гидроксида алюминия по этой технологии включает гидролиз алкоголята алюминия с последующей конденсацией и образованием мономеров, димеров и олигомеров. Гидроксид алюминия, произведенный по данной технологии, отличается высокой фазовой чистотой [24, 33, 34, 41, 106-109]. Недостатками технологии являются необходимость строгого соблюдения соотношения вода : алкоголят, а также высокая стоимость продукта, обусловленная использованием особо чистых реагентов и специального сложного оборудования.

Технология, основанная на аморфизации гиббсита

Получение гидроксида алюминия в соответствии с этой технологией включает перевод кристаллического гиббсита в аморфный продукт (импульсным

нагревом в потоке дымовых газов или в потоке горячего воздуха; импульсным нагревом в псевдооживленном слое твердого носителя; импульсным нагревом под действием центробежных сил на нагретой вращающейся тарели; механической и механохимической активацией) и гидратацию полученного так называемого флэш-продукта водными растворами оснований или кислот [39, 41, 110-114]. Недостатками данной технологии являются загрязнение гидроксида алюминия примесями натрия и неразложившегося гиббсита (3 – 15 %масс.); сложность осуществления технологического процесса; высокие энергетические затраты. Кроме того, качество продукта, полученного по данной технологии, в большей степени зависит от фракционного состава исходного промышленного гиббсита, который не всегда постоянен в узких пределах, что требует введения дополнительной стадии корректировки размера частиц исходного гиббсита помолом или иным методом.

Осаждение из растворов солей алюминия

В рамках данной технологии гидроксид алюминия получают методом осаждения из растворов солей алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO_2) растворами осадителя (NH_4OH , NaOH , KOH , HNO_3 , H_2SO_4). Данная технология позволяет путем изменения величины рН, температуры осаждения и продолжительности выдержки осадка в маточном растворе в широких пределах варьировать как фазовый состав, так и текстурные характеристики получаемого гидроксида алюминия [39]. Ключевыми преимуществами технического оформления данной технологии являются его низкая себестоимость и достаточная простота реализации.

1.4.1 Кристаллическая структура и методы получения псевдобемита

Для получения гидроксида алюминия – псевдобемита методом осаждения благоприятны следующие условия [26, 29, 30, 39, 41, 105, 115, 116]:

- значение рН среды от 6 до 8;

- температура от 25 до 80 °С.

При старении аморфного гидроксида алюминия в маточном растворе из рыхлых аморфных частиц образуются фибриллы, диаметр которых почти равен диаметру исходных сфер (20 – 50 Å), объединенных во вторичные частицы, содержащие большое количество коллоидно-связанной воды [42, 116]. Рентгенограмма таких фибрилл представляет собой сильно уширенные дифракционные линии, максимум интенсивности которых почти совпадает с положением наиболее интенсивных линий хорошо окристаллизованного бемита. Наблюдаемое уширение дифракционных линий обусловлено расширением кристаллической решетки псевдобемита в результате внедрения избыточной межслоевой воды (1,3 – 1,8 моль H₂O на 1 моль Al₂O₃), связанной прочными водородными связями [117]. В связи с этим псевдобемит при замешивании с водой образует пластичную массу, что позволяет использовать его в качестве связующего при формовании гранул.

1.4.2 Кристаллическая структура и методы получения байерита

Для образования тригидроксида алюминия байеритной структуры методом осаждения благоприятны следующие условия [24, 26, 28, 30, 34, 42-47, 106, 118-121]:

- высокое значение рН среды (обычно выше 9);
- низкие температуры (преимущественно 15 – 20 °С);
- продолжительное старение в щелочных маточных растворах;
- для кристаллизации байерита не обязательно присутствие ионов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Байерит также образуется при обработке аморфного гидроксида алюминия или псевдобемита раствором аммиака. Скорость кристаллизации байерита из псевдобемита зависит от температуры, но решающее значение имеет рН: чем выше величина рН, тем быстрее будет проходить образование байерита [122].

Помимо всего прочего, при осаждении $\text{Al}(\text{OH})_3$, с использованием байеритной затравки, получается 100 %-ный байерит [24].

Байерит, как и псевдобемит, содержит в промежутках между кристаллами коллоидно-связанную воду. Однако, связь ее с гидратом менее прочна, чем у псевдобемита. Это и объясняет тиксотропность байерита, которая проявляется выделением части этой воды при растирании, ведущая к его разжижению.

При термообработке байерита образуется низкотемпературная η -модификация оксида алюминия. В [24, 27, 123, 124] показано, что на характер термических превращений влияет размер частиц исходного байерита. Фазовый переход мелких частиц байерита в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в температурном интервале 260 – 280 °С, тогда как крупные частицы байерита при этих условиях превращаются в бемит, и далее в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24, 28, 29, 34, 123, 124]. Наблюдаемое превращение обусловлено тем, что в крупных частицах байерита создаются гидротермальные условия, которые способствуют образованию бемита [125].

Структура байерита базируется на двойных слоях АВ плотно упакованных гидроксильных ионов (рисунок 5), которые образуют чередование октаэдрических и тетраэдрических полостей [24]. Двойные слои гидроксильных ионов с 2/3 октаэдрических пустот, заполненных ионами алюминия, соединяются друг с другом в пакете с последовательностью АВ-АВ-АВ [24, 126]. Двойные слои удерживаются в пакете водородными связями. Расстояние АВ между двумя двойными слоями составляет 2,64 Å, а внутри самого двойного слоя равно 2,07 Å.

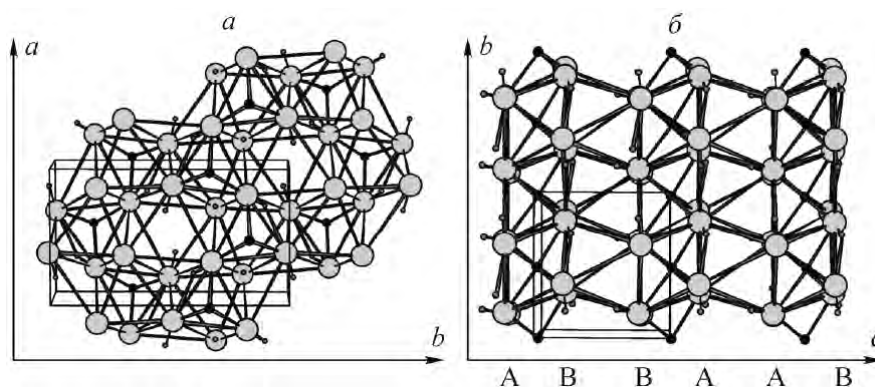


Рисунок 5 – Структура слоя байерита в направлениях 001 (а) и 100 (б) [127]

1.5 Реологические аспекты получения гранулированных носителей

Процесс приготовления гранул носителей, катализаторов и сорбентов включает в себя стадии подготовки исходных компонентов, приготовления формовочной пасты, формования, сушки и термообработки. Наиболее важной является стадия формования, которая во многом определяет всю технологию и аппаратное оформление получения формованных гранул [22, 49, 128, 129]. Одним из эффективных и производительных способов реализации стадии формования является экструдирование формовочных паст через фильеры заданного профиля с использованием шнековых или плунжерных грануляторов. Однако, к экструзионному формованию пригодны далеко не все пасты, так как успешность данного процесса напрямую связано со свойствами формовочных паст.

Согласно [22], экструзионное формование основано на определенных структурно-механических свойствах формовочных паст, их способности снижать пластическую прочность под механическими воздействиями, а после снятия внешнего давления вновь ее восстанавливать. Благодаря этому, под воздействием механических усилий формовочная паста становится менее вязкой, приобретает способность к течению и поддается формованию. После выхода из фильеры происходит восстановление пластической прочности, что делает пригодным полученные гранулы для дальнейшей технологической обработки.

К наиболее важным характеристикам формовочных паст, определяющим эффективность процесса гранулирования, относятся реологические свойства: развитая пластичность (позволяет придать пасте требуемую форму), необходимый предел текучести (обеспечивает сохранение формы и размеров экструдата) и прочная коагуляционная структура паст, способствующая поддержанию реологических параметров в приемлемом диапазоне [49, 130, 131]. Оптимальное соотношение таких реологических параметров как эффективная вязкость (η , Па·с), напряжение сдвига (P , Па), время тиксотропного схватывания

(τ_T , c), влажность (Φ , %масс.) определяет пластическую прочность и формуемость пасты, а также процесс течения при продавливании через фильеру [132].

Формовочные пасты, пригодные для экструзии, представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы. Классификация дисперсных систем по их реологическому поведению приведена на рисунке 6.

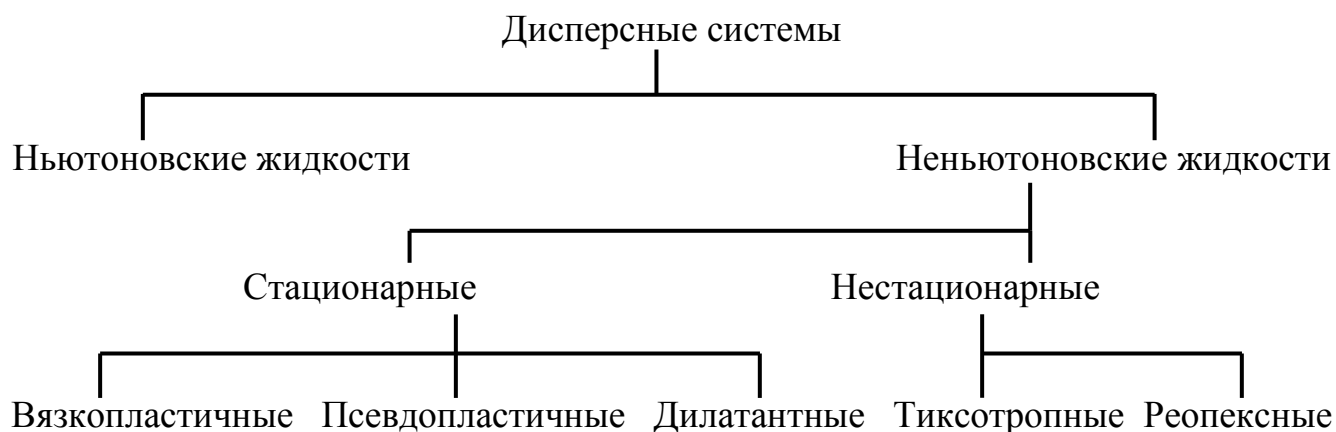


Рисунок 6 – Классификация дисперсных систем [133]

Ньютоновскими жидкостями называются системы, эффективная вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной в соответствии с законом Ньютона.

Неньютоновские жидкости не подчиняются закону Ньютона и их эффективная вязкость зависит от напряжения сдвига, классифицируются на стационарные и нестационарные.

Стационарные неньютоновские жидкости характеризуются постоянством во времени их реологических параметров и подразделяются на три группы. *Вязкопластичные жидкости* начинают течь при напряжении сдвига, равном P_{kl} . *Псевдопластичные жидкости* – это жидкости, эффективная вязкость которых уменьшается с ростом скорости сдвига, а для *дилатантных жидкостей* характерно увеличение эффективной вязкости с возрастанием скорости сдвига [134].

Среди жидкостей с нестационарной реологией, реологические параметры которых существенно зависят от продолжительности сдвигового течения выделяют две разновидности. *Тиксотропные* среды характеризуются уменьшением эффективной вязкости во времени при постоянной скорости сдвига. *Реопексные* системы характеризуются увеличением эффективной вязкости во времени под действием установившегося напряжения сдвига [133].

Принадлежность дисперсной системы к какому-то определенному классу определяется посредством реологического анализа. Наиболее важной реологической характеристикой дисперсных систем является кривая зависимости напряжения сдвига (P , Па) и эффективной вязкости (η , Па·с) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$, с⁻¹), называемая кривой течения и кривой эффективной вязкости, соответственно [135]. Характер этих кривых определяется видом течения (рисунки 7, 8).

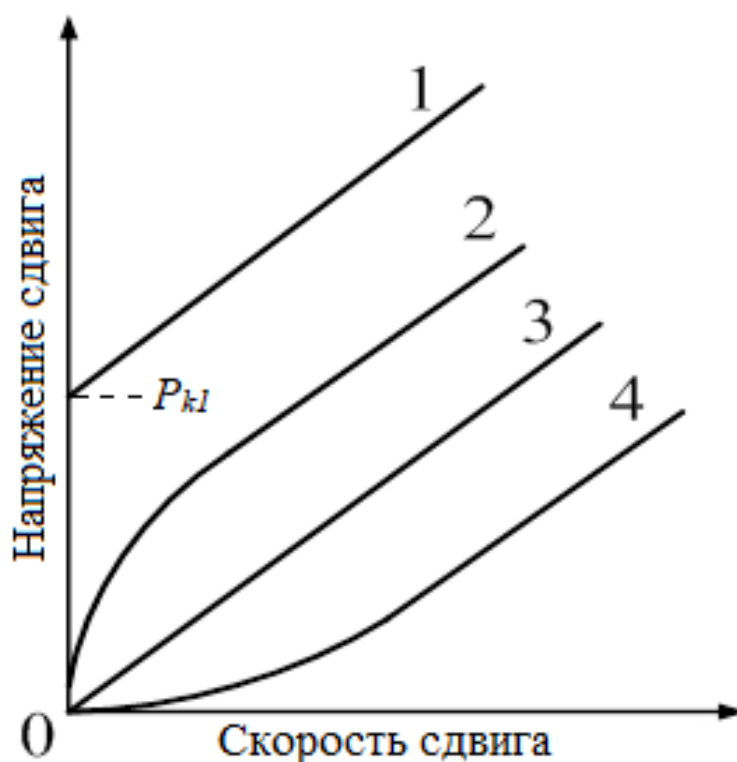


Рисунок 7 – Кривые течения для различных типов реологически стационарных жидкостей (1– вязкопластичные; 2 – псевдопластичные; 3 – ньютоновские; 4 – дилатантные) [136]

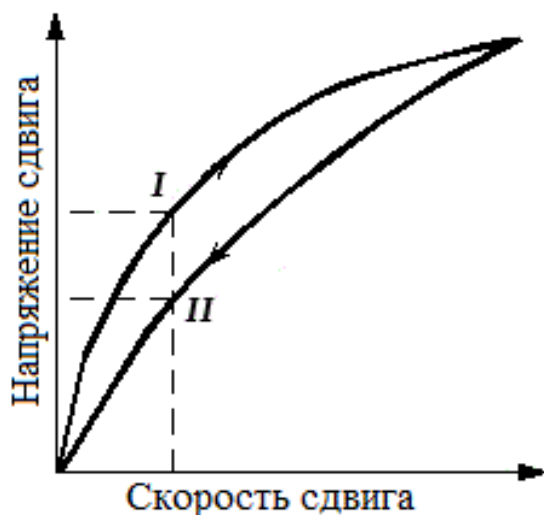


Рисунок 8 – Кривая течения тиксотропного материала (I – режим равномерного возрастания скорости сдвига, II – режим снижения скорости сдвига) [136]

Все кривые для стационарных жидкостей (рисунок 7) можно приближенно описать с помощью реологического уравнения Гершеля — Балкли, связывающего напряжение сдвига со скоростью сдвига:

$$P = P_{kl} + \eta_0 \cdot \gamma^n \quad (11)$$

где P – напряжение сдвига, Па; P_{kl} – предельное напряжение сдвига (предел текучести), Па; η_0 – константа консистенции, Па·с; γ – скорость сдвига, с^{-1} ; n – индекс течения.

Из уравнения (11) следует физический смысл индекса течения. При $P_{kl} = 0$ течение является псевдопластичным (при $n < 1$) или дилатантным (при $n > 1$). При $n = 1$ формула сводится к уравнению Бингама ($P_{kl} > 0$) для вязкопластичного течения или закону Ньютона ($P_{kl} = 0$) для ньютоновских жидкостей [50, 51].

Кривые течения тиксотропного материала представлены на рисунке 8. Особенность поведения этих жидкостей приводит к своего рода гистерезисной петле кривой течения при нанесении сначала значений напряжений для равномерно возрастающей скорости сдвига, а затем для равномерно убывающих значений. Тиксотропные материалы полностью разрушают свою структуру под

воздействием напряжений сдвига и ведут себя подобно ньютоновским жидкостям после снятия напряжений до восстановления структуры.

Формовочные пасты, пригодные для экструзии, классифицируют как твердообразные жидкости. Они обладают коагуляционной структурой, которая по своим механическим свойствам занимает промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами (рисунок 9) [137].

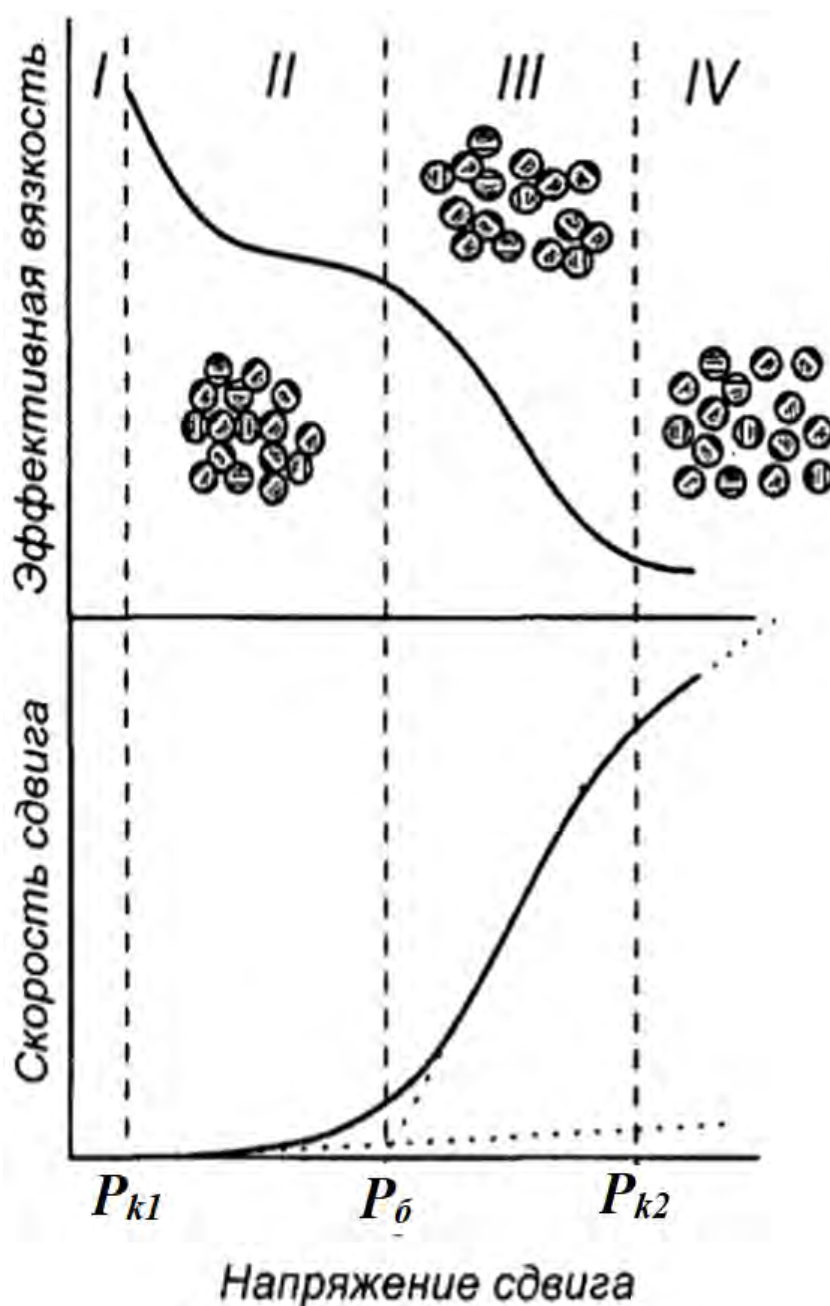


Рисунок 9 – Кривые течения и эффективной вязкости высококонцентрированных дисперсных систем [138]

Таким образом, при приложении внешней нагрузки, не превышающей значения статического предельного напряжения сдвига (P_{kl}), система ведет себя как твердое тело, что отвечает участку I на рисунке 9. Превышение этого значения (участок II) приводит к вязкопластичному течению (ползучести) пасты с малой скоростью с начальной эффективной вязкостью η_{max} , называемой эффективной вязкостью неразрушенной структуры. При этом течение осуществляется за счет разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов [138-140]. При достижении некоторого значения напряжения сдвига P_{σ} разрушение коагуляционной структуры начинает превышать ее восстановление. Превышение этого значения (участок III) приводит к уменьшению эффективной вязкости до η_{min} у практически полностью деструктурированной пасты. Нагрузку, соответствующую началу интенсивного разрушения структуры, называют динамическим предельным напряжением сдвига (P_{k2}) или динамическим пределом текучести.

Реологическими параметрами, определяющими пригодность масс к экструзии, являются прочность коагуляционной структуры и индекс течения. Необходимая величина этих параметров зависит от формы, которую необходимо придать экструдату. В частности, для получения цилиндрических гранул прочность коагуляционной структуры должна составлять не менее 2 МВт/м^3 , а индекс течения должен иметь значение не более 0,7 [131].

Заключение к главе 1

Проведен литературный обзор процессов изомеризации *n*-алканов и катализаторов, применяемых в этом процессе. На сегодняшний день широкое применение получили платиносодержащие катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия, благодаря их высокой активности, обеспечивающей самый высокий выход и октановое число изомеризата.

Применение в качестве носителей хлорированных алюмоплатиновых катализаторов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению активности по сравнению с таковыми на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, каталитические свойства $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в значительной степени зависят от чистоты исходного байерита как в фазовом отношении, так и в отношении количества примесей щелочных и щелочно-земельных металлов. Технология приготовления носителя должна обеспечивать получение возможно более чистого байерита, так как соосаждённый псевдобемит оказывает блокирующее действие на активные центры $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также минимальное содержание примесей натрия и железа, так как последние уменьшают количество и силу активных кислотных центров на поверхности носителя.

Удельная поверхность и объем пор применяемого оксида алюминия также влияют на его каталитические свойства. Необходимо отметить, что текстурные характеристики $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в большей степени зависят от условий формирования исходного байерита, который в свою очередь плохо поддается экструзионному формованию. В литературе практически нет сведений о взаимосвязи условий формирования исходного байерита с текстурными характеристиками получаемого носителя. Вопрос о реологических характеристиках формовочных паст на основе байерита, обеспечивающих их формуемость, остается открытым.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение образцов гидроксида алюминия – байерита

Химическая чистота гидроксида алюминия и оксида алюминия на его основе играет ключевую роль при формировании носителей катализаторов, напрямую определяя их пористую структуру и кислотно-основные свойства поверхности [39].

Основными проблемами при подборе условий получения байерита методом осаждения является чистота синтезируемого продукта в фазовом отношении и в отношении примесей натрия и железа, ввиду существования жестких ограничений по данному показателю (не более 0.02 %масс.) для носителей катализаторов изомеризации [48, 106].

Большое влияние на протекающие при осаждении химические процессы и, следовательно, на свойства конечных продуктов, имеют анион соли и катион осадителя. Особенно значительна роль аниона соли. Так, из данных [141-146] известно, что хлорид- и сульфат-анион препятствуют кристаллизации байерита.

Влияние катиона осадителя также играет ключевую роль при осаждении, в первую очередь ввиду стерического эффекта: с ростом радиуса катиона растёт пространство между слоями октаэдров гидроокиси, что влияет на фазовый состав продукта [144, 146]. Так, применение в процессе осаждения байерита веществ, содержащих щелочные металлы, замедляет процесс его кристаллизации и ведет к образованию примесного гиббсита [26, 96]. Кроме того, в указанных условиях ионы щелочных металлов окклюдируют в осадках байерита и удаление их путем промывки водой становится затруднительным [106]. Напротив, использование исходных веществ, которые практически не содержат в своем составе щелочные металлы, позволяет получать осадки тригидроксида алюминия чистого как в

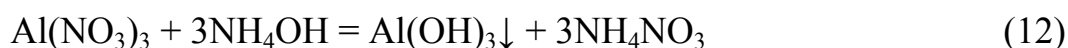
фазовом отношении, так и в отношении количества примесей щелочных металлов (порядка тысячных долей процента).

В связи с вышесказанным было принято решение синтезировать осадки байерита с использованием водных растворов аммиака и соли алюминия.

В качестве исходных реагентов были использованы водные растворы нитратов алюминия и аммиака с концентрацией 5 моль/дм³. Для изготовления исходных растворов были применены алюминий азотнокислый 9-водный (Al(NO₃)₃·9H₂O, ГОСТ 3757-75, партия 25, LLC NevaReaktiv, Russia, purity 97 %, ч), раствор аммиака (NH₃·H₂O, ГОСТ 3760-79, партия 49, LLC NevaReaktiv, Russia, purity 25 %, чда) и дистиллированная вода.

Процесс осаждения осуществляли смешением растворов в стеклянном реакторе, содержащем буферный аммиачный раствор с рН = (10,5 ± 0,1) при постоянном перемешивании (скорость вращения мешалки ~ 300 об/мин). Одновременную подачу растворов нитрата алюминия и аммиака в реактор осуществляли перистальтическим насосом с расходами 1 и 5 см³/мин, соответственно.

Постоянное значение водородного показателя реакционной среды контролировали с интервалом 30 минут. Заданное значение рН = (10,5 ± 0,1) поддерживали за счет 5-кратного избытка аммиака относительно стехиометрии реакции:



Температуру реакционной среды при значениях (10 ± 1) и (20 ± 1) °С поддерживали при помощи термостата. В изотермических условиях при одинаковых значениях рН и скорости перемешивания продолжительность процесса осаждения (время осаждения) варьировали от 1 до 4 часов, а продолжительность процесса старения в маточном растворе (время старения) полученных осадков – до 48 часов.

Полученные осадки фильтровали на узле отжима, состоящем из колбы Бунзена и воронки Бюхнера, соединенной с вакуум-насосом, через обеззоленный фильтр марки «белая лента» и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

2.2 Приготовление гранулированных образцов η - Al_2O_3 -носителя

Исследование осадков байерита, как уже было сказано выше, показало, что последние плохо поддаются формовке методом экструзии. Пептизация осадков байерита растворами азотной кислоты не приводит к улучшению их формуемости, так как количество связующего, которое образуется при пептизации осадков, по-видимому, мало или недостаточно для образования прочной трехмерной структуры.

Высокая степень структурированности паст, получаемых из тригидроксида алюминия, осложняет процесс их экструдирования и ставит задачу нахождения условий приготовления гранулированного η - Al_2O_3 .

Подготовка осадков байерита к получению формовочных паст

Для получения гранул носителей использовали как свежесаждаемые осадки гидроксида алюминия – байерита, так и его порошки, так как формование из порошков более удобно с технологической точки зрения.

В качестве свежесаждаемых осадков гидроксида алюминия – байерита (Ба) использовали образцы с максимальным содержанием байерита, полученные их отмывкой и отжатием на фильтре.

Порошки байерита (Ба(п)) получали высушиванием при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы свежесаждаемых осадков гидроксида алюминия – байерита.

Получение формовочных паст

В ходе работы было синтезировано несколько серий гранулированных η - Al_2O_3 -носителей (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики формовочных паст при получении гранул носителей

Образец	Состав, %масс. по Al_2O_3				μ_k , моль HNO_3 / кг Al_2O_3	ПВС, %масс. по отношению к гидроксиду алюминия	Влажность* Ф, %масс.
	Ба	Ба(п)	ПБ	$\eta-Al_2O_3$			
Формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита							
Ба–Ф ₁	100	-	-	-	-	-	82,6
Ба–Ф ₂							78,6
Ба–Ф ₃							60,9
Формовочные пасты на основе порошка гидроксида алюминия – байерита							
Ба–1,0ПВС	-	100	-	-	-	1,0	56,7
Ба–1,5ПВС						1,5	
Ба–2,7ПВС						2,7	
Ба–3,5ПВС						3,5	
Формовочные пасты на основе порошков байерита и $\eta-Al_2O_3$							
Ба80– η 20–1,5ПВС	-	80	-	20	-	1,5	54,5
Ба60– η 40–1,5ПВС		60		40			52,0
Ба40– η 60–1,5ПВС		40		60			51,0
Ба20– η 80–1,5ПВС		20		80			47,0
Формовочные пасты на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита							
Ба80–ПБ20	-	80	20	-	-	-	56,8
Ба80–ПБ20–1,5ПВС					1,5		
Ба80–ПБ20– HNO_3					0,017		
Формовочные пасты на основе порошков псевдобемита и $\eta-Al_2O_3$							
ПБ20– η 80	-	-	20	80	-	-	47,5
ПБ20– η 80–1,5ПВС					1,5		
ПБ20– η 80– HNO_3					0,017		

*отношение суммарной массы воды, содержащейся в каждом компоненте, к сумме масс всех компонентов формовочной пасты

В работах [49, 50, 147] было показано, что перспективными способами регулирования свойств формовочных паст являются: изменение влажности формовочных паст; изменение свойств дисперсной фазы; изменение свойств дисперсионной среды; а также использование добавок электролитов, которые образуют временные технологические связки, удаляющиеся при термической обработке.

Изменение влажности формовочных паст обеспечивали за счет разной степени отжатия на фильтре свежесажженных осадков гидроксида алюминия – байерита.

Введение в формовочную пасту в качестве пластификатора водорастворимого поверхностно-активного вещества – поливинилового спирта (ПВС) и кислоты-пептизатора – азотной кислоты (HNO_3) позволило изменить свойства дисперсионной среды.

Изменение свойств дисперсной фазы достигали введением в формовочную пасту порошка оксида алюминия ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученного термообработкой порошка байерита при $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$, а также использованием в качестве алюмогидроксидного связующего – порошка псевдобемита (ПБ).

Сушка и термообработка экструдатов

Полученные экструдаты сушили при $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянства массы с целью удаления свободной воды. Затем экструдаты подвергали ступенчатой термообработке в муфельной печи. Режим ступенчатой термообработки заключался в нагреве образцов носителей до $(290 \pm 10)^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, их выдержке при данной температуре в течение $(2,0 \pm 0,1)$ часов и последующем нагреве до $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ и выдержке в течение $(4,0 \pm 0,1)$ часов.

2.3 Исследование физико-химических свойств образцов гидроксида и оксида алюминия

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в лаборатории Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ)¹ с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием CuK_α -монохроматического излучения в интервале углов $(10 -$

¹ Автор выражает благодарность сотруднику Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) Даниловичу Д.П. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

80)° (2 Θ) со скоростью сканирования 10 °/мин. Объем загружаемого образца составлял не менее 0,1 см³, угловое разрешение рефлексов до 0,01°. Расшифровка рентгенограмм выполнена с помощью программного обеспечения дифрактометра. Расчеты значений областей когерентного рассеивания (ОКР) выполнены по формуле Селякова-Шеррера:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (13)$$

где d – значение области когерентного рассеивания, нм; $k = 0,9$ – безразмерный коэффициент формы частиц; $\lambda = 0,15436$ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад; θ – угол дифракции, рад.

Синхронный термический анализ

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы проводили в лаборатории Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ)² на дериватографе Shimadzu DTG-60H (Shimadzu, Япония) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °/мин от комнатной температуры до 800 °С. Масса образцов составляла \approx (15 – 50) мг. Температуру определяли с точностью до 1 °С [148-150].

Температурные интервалы тепловых эффектов, соответствующих процессам дегидратации гидроксидов алюминия различных модификаций, приведены в таблице 3.

Количественно фазовый состав образцов определяли, исходя из наблюдаемых потерь массы в результате термолиза соединений, входящих в состав образцов. Разность масс исходной навески высушенного образца и суммы масс кристаллических фаз относили к аморфной фазе.

² Автор выражает благодарность сотруднику Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) Даниловичу Д.П. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

Таблица 3 – Температурные интервалы тепловых эффектов формирования различных фаз оксида алюминия [24, 26, 28, 29, 33, 124].

Название гидроксида	Формула гидроксида	Температура эффекта, °С	Причина эффекта
Байерит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-) 250 – 350	превращение в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Псевдобемит	$(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n = 0,3-1,0$	(-) 350 – 450	превращение в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Бемит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(-) 450 – 550	

(-) – эндотермический эффект

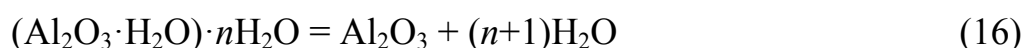
Таким образом, массу байерита в навеске образца рассчитывали относительно стехиометрии реакции (14) разложения байерита по формуле (15):



$$m_{(\text{байерита})} = \frac{\Delta m_{150-350^\circ\text{C}} \cdot 156}{54} \quad (15)$$

где $m_{(\text{байерита})}$ – масса байерита в навеске образца, мг; $\Delta m_{150-350^\circ\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 150 – 350 °С, обусловленные разложением байерита, мг.

Массу (псевдо)бемита в навеске образца рассчитывали относительно стехиометрии реакции (16) разложения (псевдо)бемита по формуле (17):



$$m_{((\text{псевдо})\text{бемита})} = \frac{\Delta m_{350-550^\circ\text{C}} \cdot (120 + 18n)}{18 \cdot (1 + n)} \quad (17)$$

где $m_{((\text{псевдо})\text{бемита})}$ – масса (псевдо)бемита в навеске образца, мг; $\Delta m_{350-550^\circ\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 350 – 450 °С, обусловленные разложением (псевдо)бемита, мг; $n = 0$ для бемита; $n = 0,3-1,0$ для псевдобемита.

Массовую долю байерита в образце рассчитывали по формуле (18):

$$\omega_{(\text{байерита})} = \frac{m_{(\text{байерита})} \cdot 100\%}{m_{(\text{навески})} - \Delta m_{20-150^\circ\text{C}}} \quad (18)$$

где $\omega_{(\text{байерита})}$ – массовая доля байерита в образце, %масс.; $m_{(\text{байерита})}$ – масса байерита в навеске образца, мг; $m_{(\text{навески})}$ – масса исходной навески, мг; $\Delta m_{20-150^\circ\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 20 – 150 °С, обусловленные выделением физически сорбированной воды, мг.

Массовую долю (псевдо)бемита в образце рассчитывали по формуле (19):

$$\omega_{((\text{псевдо})\text{бемита})} = \frac{m_{((\text{псевдо})\text{бемита})} \cdot 100\%}{m_{(\text{навески})} - \Delta m_{20-150^\circ\text{C}}} \quad (19)$$

где $\omega_{((\text{псевдо})\text{бемита})}$ – массовая доля (псевдо)бемита в образце, %масс.; $m_{((\text{псевдо})\text{бемита})}$ – масса (псевдо)бемита в навеске образца, мг; $m_{(\text{навески})}$ – масса исходной навески, мг; $\Delta m_{20-150^\circ\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 20 – 150 °С, обусловленные выделением физически сорбированной воды, мг.

Массовую долю аморфной фазы гидроксида алюминия в образце рассчитывали по формуле (20):

$$\omega_{(\text{AM})} = 100\% - \omega_{(\text{байерита})} - \omega_{((\text{псевдо})\text{бемита})} \quad (20)$$

где $\omega_{(AM)}$ – массовая доля аморфной фазы гидроксида алюминия в образце, %масс.; $\omega_{(байерита)}$ – массовая доля байерита в образце, %масс.; $\omega_{((псевдо)бемита)}$ – массовая доля (псевдо)бемита в образце, %масс.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопические исследования (ИКС) проводили в лаборатории «Каталитические технологии»³ на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в области (4000 – 400) см⁻¹ по методике [151]. Образцы готовили путем прессования навески с KBr: 4 – 5 мг образца на 200 мг KBr. Давление прессования таблеток – 200 атм, время – 3 минуты.

Дисперсный анализ

Дисперсный состав порошков определяли в лаборатории «Каталитические технологии»³ методом лазерного рассеивания на анализаторе размеров частиц SALD-2201 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (Shimadzu, Япония) с излучением твердотельного лазера и диапазоном частиц от 10 нм до 5000 мкм при предварительном ультразвуковом диспергировании.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Содержание примесей натрия и железа, а также других элементов в образцах определяли в лаборатории ООО «НПФ «ОЛКАТ»⁴ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США).

2.4 Изучение свойств формовочных паст

Реологические характеристики формовочных паст определяли на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ–2 при помощи конусно-пластиночных измерительных устройств. Образцы формовочной пасты в количестве 0,06 см³

³ Автор выражает благодарность сотруднику лаборатории «Каталитические технологии» Омарову Ш.О. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

⁴ Автор выражает благодарность сотруднику ООО «НПФ «ОЛКАТ» Боруцкому П.Н. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

помещали в клинообразную щель, образуемую между неподвижной пластиной и конусом, вращающимся с постоянной скоростью. Угол клинообразной щели системы конус-пластина составлял $0,3^\circ$. Напряжение сдвига P и скорость сдвига γ являются в клинообразной щели постоянными величинами. Увеличение скорости сдвига производится путем переключения редуктора (12 ступеней переключения).

Между отсчитываемыми измеренными значениями α и реологическими параметрами действительны следующие отношения:

$$P = C \cdot \alpha \quad (21)$$

$$\eta = \frac{P}{\gamma} \quad (22)$$

где P – напряжение сдвига, 10^{-1} Па; η – эффективная вязкость, мПа·с; $C = 2664,7$ – постоянная конуса, 10^{-1} Па/дел; α – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе, дел.; γ – скорость сдвига, с^{-1} .

Постоянная конуса C зависит от геометрических размеров измерительного конуса и постоянной упругости пружины динамометра измерительного механизма.

Скорость сдвига γ клинообразной щели конусно-пластиночного устройства зависит от геометрических размеров и скорости вращения измерительного конуса.

Прочность коагуляционной структуры формовочных паст ΔN рассчитывали графическим интегрированием реологических кривых [49].

2.5 Определение функции кислотности поверхности синтезированных образцов носителей

Преобладающий тип кислотно-основных центров поверхности образцов носителей определяли методом рН-метрии. Измерения проводили на рН-метре-милливольтметре рН-673.М со стеклянным электродом ЭВЛ-1МЗ в водной среде, имеющей pH_{H_2O} в интервале 6,4 – 6,6. Изменение значений рН суспензии во

времени в интервале 5 – 30 секунд измеряли сразу после введения 0,2 г навески в 20 см³ дистиллированной воды при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. При диссоциации молекулы воды в процессе гидратации поверхности образца в раствор должны переходить Н⁺- или ОН⁻-ионы. Изменение значений рН в соответствующем направлении указывает на тип центров, преобладающих на поверхности.

Согласно рекомендациям, приведенным в [152], для сравнения значений рН использовали измерения, полученные в течение первых 20 секунд, когда эффект растворения навески минимален:

$$\Delta pH_{20} = pH_{\text{сусп}} - pH_{H_2O} \quad (23)$$

где: ΔpH_{20} – изменение рН суспензии на 20-й секунде; $pH_{\text{сусп}}$ – значение рН суспензии на 20-й секунде (образец + дистиллированная вода); pH_{H_2O} – значение рН дистиллированной воды.

Из экспериментальных рН-метрических кривых рассчитывали ΔpH_{20} и определяли значение функции Гаммета (H_0) по зависимости, представленной на рисунке 10, полученной методом статистической обработки функции $H = f(\tau)$ ряда одинарных и двойных оксидных смесей [152].

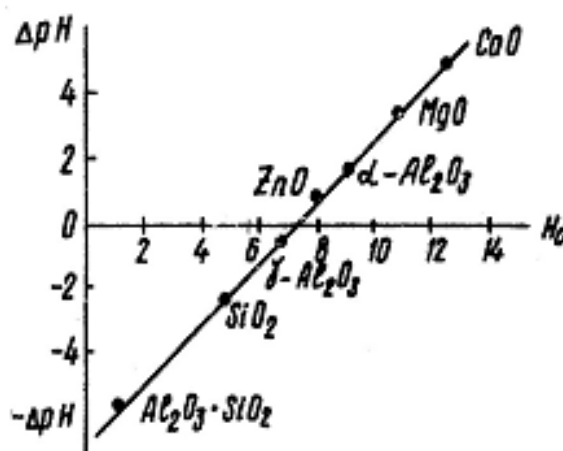


Рисунок 10 – Изменение ΔpH водной суспензии различных оксидов от значения H_0 [152]

2.6 Исследование структурно-прочностных свойств гранулированных носителей

Определение механической прочности гранул носителей на раздавливание

Значение механической прочности образцов носителей на раздавливание «по образующей» (P_{\circ}) и «по торцу» (P_{\square}) определяли на экстензометре МП-2С в воздушной атмосфере при комнатной температуре из объема выборки 20 образцов [153]. Эти показатели прочности различаются в направлении приложения усилий на гранулу образца. В первом случае усилие направлено перпендикулярно оси образца и раскалывание происходит в вертикальной плоскости при горизонтальном расположении гранулы, а во втором случае усилие приложено параллельно оси образца при вертикальном расположении гранулы.

Прочности образцов «по образующей» (P_{\circ}) и «по торцу» (P_{\square}) были рассчитаны по формулам:

$$P_{\square} = \frac{F \cdot 9,8}{D \cdot H} \quad (24)$$

$$P_{\circ} = \frac{F \cdot 9,8}{\frac{\pi \cdot D^2}{4}} \quad (25)$$

где P_{\circ} – значение прочности образца «по образующей», МПа; P_{\square} – значение прочности образца «по торцу», МПа; F – разрушающее усилие образца, Н; 9,8 – коэффициент пропорциональности прибора; D – диаметр гранулы образца, мм; H – длина гранулы образца, мм.

Определение параметров пористой структуры синтезированных образцов носителей

Суммарный объем пор (V_{Σ}) образцов носителей определяли по пикнометрической жидкости – воде согласно методике, представленной в [154, 155]. Расчет производили по формуле:

$$V_{\Sigma} = \frac{V_{\text{воды}}}{g} \quad (26)$$

где V_{Σ} – суммарный объем пор образца, см³/г; $V_{\text{воды}}$ – количество воды, израсходованное на титрование, см³; g – навеска образца, г.

Предельный объем сорбционного пространства (W_S) предварительно дегидратированных при (250 ± 10) °С образцов носителей при $P/P_s = 0,99$ определяли по формуле:

$$W_S = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (27)$$

где W_S – предельный объем сорбционного пространства образца, см³/г; Δm – изменение массы образца при установлении равновесного состояния с атмосферой при $P/P_s = 0,99$, мг; m_0 – масса исходной навески образца, мг.

Объем макропор образцов носителей ($V_{\text{макро}}$) рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{макро}} = V_{\Sigma} - W_S \quad (28)$$

где $V_{\text{макро}}$ – объем макропор образца, см³/г; V_{Σ} – суммарный объем пор образца, см³/г; W_S – предельный объем сорбционного пространства образца, см³/г.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов носителей определяли по тепловой десорбции азота по одноточечному методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием хроматографического анализа по формуле [154, 155]:

$$S_{уд} = S_{пика} \cdot \frac{V \cdot 4,3}{S_{пика(N_2)} \cdot g} \quad (29)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность образца, м²/г; $S_{пика}$ – площадь пика образца, см²; V – объем петли, равный 0,25 см³; 4,3 – коэффициент пропорциональности, м²/см³; $S_{пика(N_2)}$ – площадь пика десорбции азота, см²; g – масса навески образца, г.

Насыпную плотность образцов носителей (Δ) определяли по формуле:

$$\Delta = \frac{g}{V} \quad (30)$$

где Δ – насыпная плотность образца, г/см³; g – масса свободно засыпанных гранул, г; V – объем, занимаемый гранулами, см³.

Исследования распределения объема пор по их размерам проводили в лаборатории «Каталитические технологии»⁵ методом азотной порометрии. Изотермы адсорбции/десорбции азота определялись при 77 К с использованием установки «Autosorb biSA» (Quantachrome Instruments, США) после дегазации образцов в вакууме при 250 °С в течение 1 часа. Удельная поверхность, удельный объём пор (заполнение пор адсорбатом при его относительном давлении ≈ 1) и средний эффективный размер пор определялись методом теории функционала плотности (DFT).

2.7 Тестирование синтезированных образцов носителей в модельном процессе изомеризации *n*-бутана

В качестве тестовой реакции для определения активности носителей и катализаторов, обладающих различными кислотными свойствами и способных конвертировать углеводороды C₄-C₆, принято использовать реакцию

⁵ Автор выражает благодарность сотруднику лаборатории «Каталитические технологии» Федорову С.П. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

изомеризации *n*-бутана при атмосферном давлении. Изучение процесса конверсии *n*-бутана проводилось в ООО «НПФ «ОЛКАТ»⁶.

Превращение *n*-бутана осуществляется контактированием смеси *n*-бутана и водорода при атмосферном давлении и различных температурах, в проточном реакторе, заполненном пробой испытуемого катализатора или носителя.

Анализ углеводородной части газовой смеси на выходе из реактора (изомеризата) осуществлялся методом газовой хроматографии (ГХ). По результатам измерений вычисляли степень конверсии *n*-бутана, глубину и селективность изомеризации по нижеприведенным формулам:

$$K = \frac{\varphi_{\text{исх}}(n-C_4H_{10}) - \varphi(n-C_4H_{10})}{\varphi_{\text{исх}}(n-C_4H_{10})} \cdot 100\% \quad (31)$$

$$I = \frac{\varphi(u-C_4H_{10})}{\sum \varphi(C_4H_{10})} \cdot 100\% \quad (32)$$

$$S = \frac{\varphi(u-C_4H_{10}) - \varphi_{\text{исх}}(u-C_4H_{10})}{\varphi_{\text{исх}}(n-C_4H_{10}) - \varphi(n-C_4H_{10})} \cdot 100\% \quad (33)$$

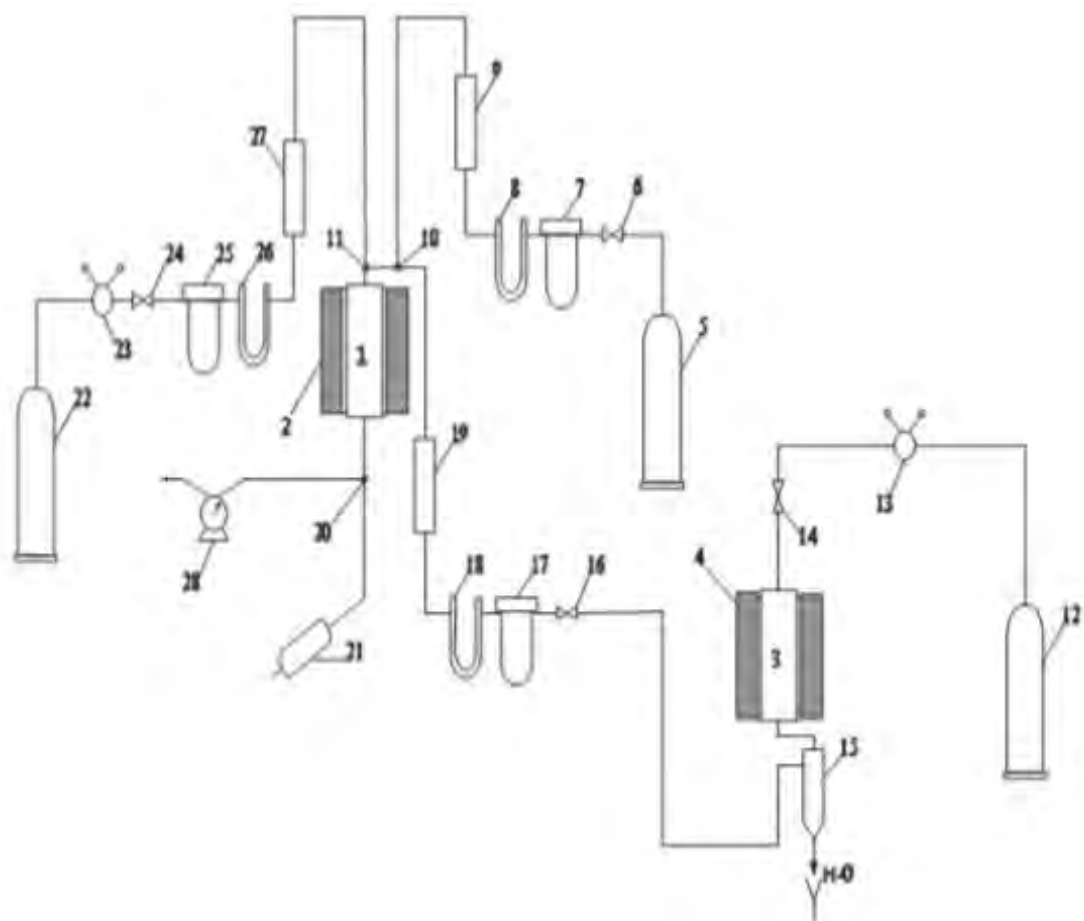
где K – степень конверсии, %; I – глубина изомеризации, %; S – селективность, %; $\varphi_{\text{исх}}(n-C_4H_{10})$ – содержание *n*-бутана в исходной газовой смеси, %об.; $\varphi(n-C_4H_{10})$ – содержание *n*-бутана в газовой смеси, полученной в результате реакции, %об.; $\varphi(u-C_4H_{10})$ – содержание *изо*-бутана в газовой смеси, полученной в результате реакции, %об.; $\varphi_{\text{исх}}(u-C_4H_{10})$ – содержание *изо*-бутана в исходной газовой смеси, %об.

Технологическая схема установки для осуществления конверсии *n*-бутана при атмосферном давлении представлена на рисунке 11.

Предварительная термообработка (активация) носителя катализатора проводилась при температуре (500 ± 10) °С в течение 2 часов в атмосфере азота,

⁶ Автор выражает благодарность сотруднику ООО «НПФ «ОЛКАТ» Боружскому П.Н. за предоставленную возможность проведения исследований и оказанную помощь

поступавшего в реактор (1) из баллона (22) через редуктор (23), вентиль тонкой регулировки (24), реометр (25), осушитель с оксидом алюминия (26) и адсорбер с цеолитом NaA (27), через тройник (11).



1 – реактор, 2,4 – электронагреватели, 3 – форконтактор для очистки водорода, 5 – баллон с *n*-бутаном, 6,16,24 – вентили тонкой регулировки, 7,17,25 – реометры, 8,18,26 – осушители с оксидом алюминия, 9 – адсорбер с цеолитами NaA и NaX, 10,11,20 – трехходовые краны, 12 – баллон с водородом, 13,23 – редукторы, 14 – запорный вентиль, 15 – каплеотбойник, 19,27 – адсорберы с цеолитом NaA, 21 – пипетка для отбора проб, 22 – баллон с азотом, 28 – газовые часы

Рисунок 11 – Схема установки конверсии *n*-бутана [156]

Образцы носителя дополнительно обрабатывались в токе водорода при температуре $(150 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение часа.

Водород в систему подавался из баллона (12) через редуктор (13) и запорный вентиль (14). Затем водород проходил очистку от примесей кислорода на никель-хромовом катализаторе в форконтаторе (3), далее через каплеотбойник (15), вентиль тонкой регулировки (16), реометр (17), осушитель (18) и адсорбер с цеолитом NaA (19) поступал на вход в реактор (1). После реактора газовая фаза через тройник (20) поступала на газовые часы (28), по которым контролировался расход газов, и затем удалялась из системы.

Из баллона (5) *n*-бутан через вентиль тонкой регулировки (6), реометр (7), осушитель (8) и адсорбер с цеолитами NaA и NaX (9), через тройники (10) и (11) смешивался с водородом и поступал в реактор (1), где контактировал с носителем катализатора. Отбор продуктов реакции на анализ проводится на выходе из реактора через тройник (20) в виде газовой пробы в пипетку (21).

Управление работой печей (2) и (4) осуществлялось электронным регулятором типа «Протерм 100», получавшим сигналы от термопар, расположенных в «карманах» реактора и форконтатора.

Испытания носителей катализаторов в изомеризации *n*-бутана проводились при загрузке носителя катализатора – $3,0 \text{ см}^3$, атмосферном давлении, температуре $(150 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ с мольным отношением H_2 :*n*-бутан, равным 1. Объемная скорость подачи *n*-бутана (в расчете на жидкость) составляла 1 ч^{-1} .

При заданной температуре опыта более активным считается носитель катализатора, обеспечивающий большую степень конверсии *n*-бутана. Оценка качества носителя катализаторов изомеризации определяется глубиной изомеризации при минимальном выходе легких продуктов гидрокрекинга (диспропорционирования).

3 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ – БАЙЕРИТА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА АЛЮМИНИЯ

Температурно-временные условия осаждения гидроксида алюминия приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Температурно-временные условия осаждения образцов гидроксида алюминия

№ образца*	Условия синтеза		
	$t_{\text{осаждения (старения), } ^\circ\text{C}}$	$\tau_{\text{осаждения, час}}$	$\tau_{\text{старения, час}}$
1	10 ± 1	0,5	0**
2		1	
3		1,5	
4		2	
5		3	
6		4	
7		2	2
8		2	24 48
9	20 ± 1	0,5	0**
10		1	
11		1,5	
12		2	
13		3	
14		4	
15		2	2
16		2	24 48

*все образцы были получены при рН реакционной среды равном $10,5 \pm 0,1$

**образцы, полученные без старения

3.1 Влияние условий синтеза на фазовый и химический составы осажжденного гидроксида алюминия и получаемого из него оксида алюминия

Для установления фазового состава синтезированного гидроксида алюминия образцы осадков, полученные при различных условиях (таблица 4), были исследованы методом РФА (рисунки 12 – 15). На рентгенограммах изученных систем определены дифракционные максимумы, характерные для гидроксидов алюминия байеритной и бемитной структуры. Идентификация и количественное определение аморфной фазы гидроксида алюминия методом РФА не представляется возможным.

На рентгенограммах образцов гидроксида алюминия, представленных на рисунках 12 и 14, независимо от температуры реакционной среды с увеличением длительности процесса осаждения до 2 часов (от образца 1 к образцу 4; от образца 9 к образцу 12) наблюдается рост интенсивности байеритных рефлексов. Образцы 4 и 12 отличаются высокой степенью совершенства рефлексов, что свидетельствует о меньшей аморфизованности осадков. Дальнейшее увеличение длительности процесса осаждения не приводит к качественному изменению фазового состава осадков: на рентгенограммах сохраняются рефлекс бемита и байерита. Нужно отметить, что размер ОКР байерита независимо от длительности процесса осаждения практически остается неизменным (~ 17 нм). Это можно объяснить формированием байерита по механизму ориентированного наращивания, выдвинутому Р.А. Буяновым и О.П. Криворучко (рисунок 16) [96, 116, 145, 157-162]. Данный механизм предполагает образование первичной частицы, в результате перестройки полимерной структуры которой образуется зародыш кристаллической фазы [161, 162]. Далее путем перестройки полимерной структуры зародыша за счет протекания реакций дегидратации образуются центры кристаллизации. Вторичные кристаллы образуются за счет ориентированного наращивания зародышей на центрах кристаллизации с образованием мозаичной структуры.

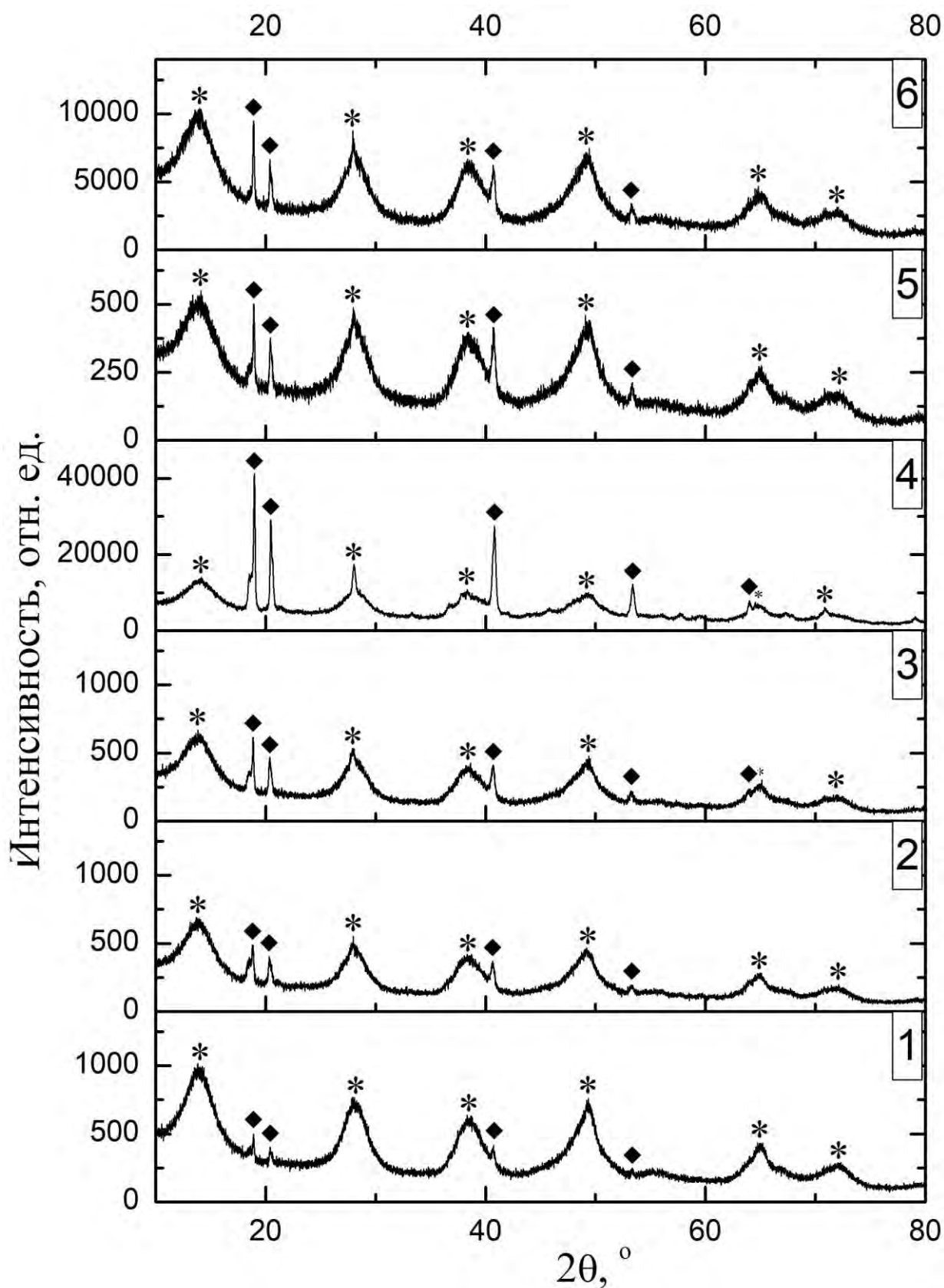


Рисунок 12 – Рентгенограммы образцов 1 – 6 (* – бемит, ◆ – байерит), полученных при температуре (10 ± 1) °С в течение различного времени осаждения (1 – 0,5 часа; 2 – 1 час; 3 – 1,5 часа; 4 – 2 часа; 5 – 3 часа; 6 – 4 часа)

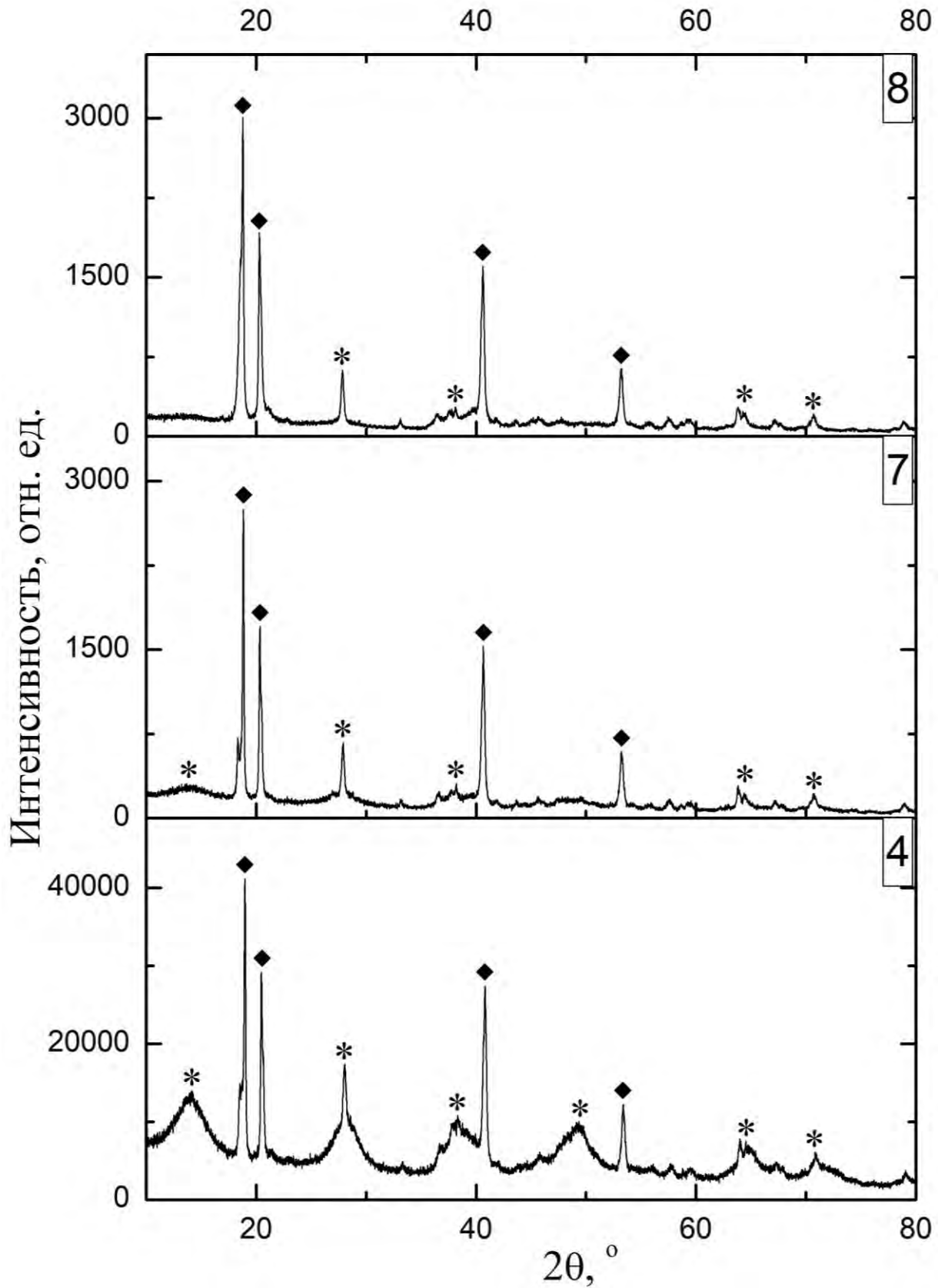


Рисунок 13 – Рентгенограммы образцов 4, 7 и 8 (* – бемит, \blacklozenge – байерит), полученных при температуре (10 ± 1) °C в течение 2 часов осаждения при различном времени старения (4 – без старения; 7 – 2 часа; 8 – 24 и 48 часов)

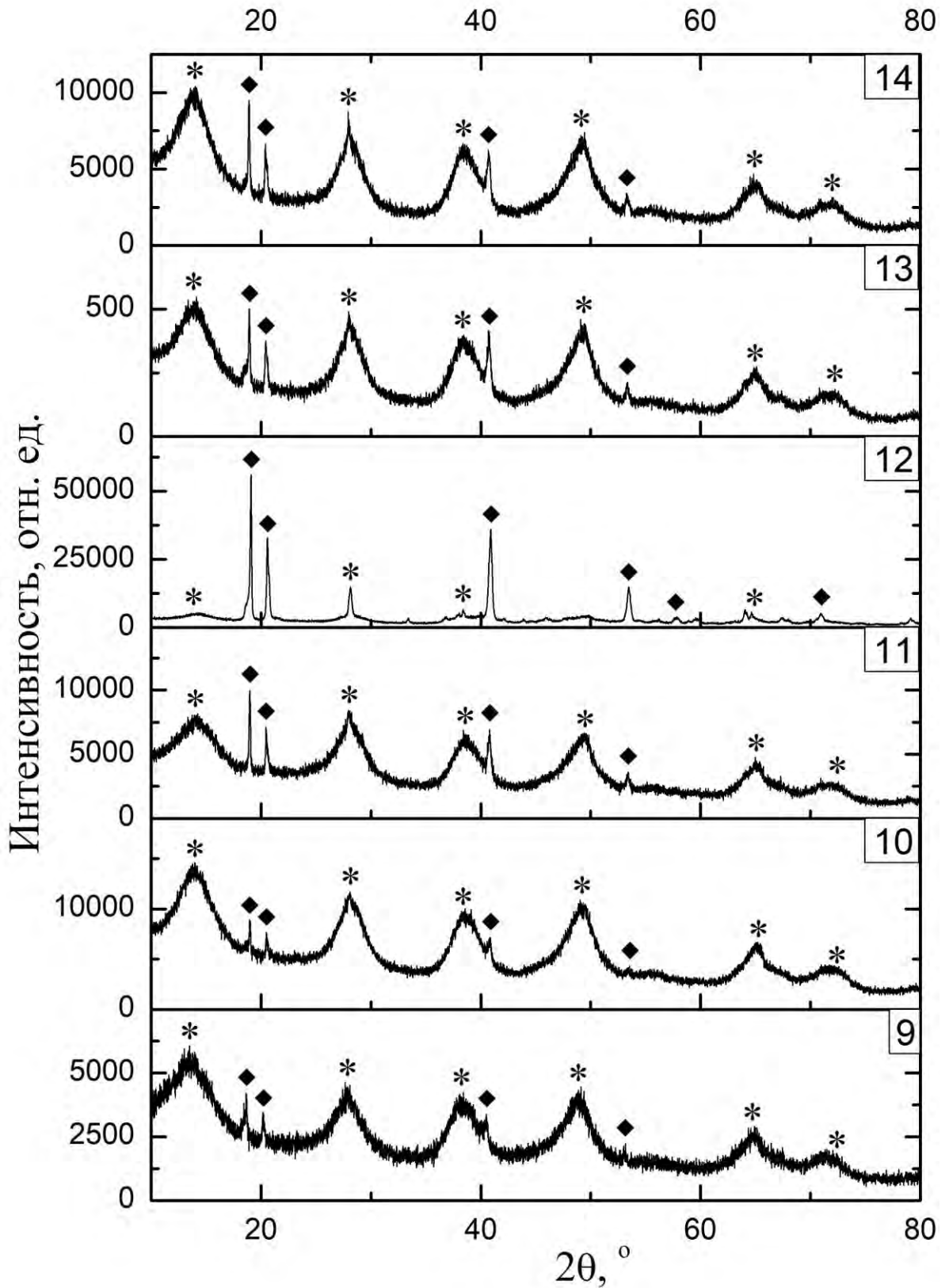


Рисунок 14 – Рентгенограммы образцов 9 – 14 (* – бемит, ◆ – байерит), полученных при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение различного времени осаждения (9 – 0,5 часа; 10 – 1 час; 11 – 1,5 часа; 12 – 2 часа; 13 – 3 часа; 14 – 4 часа)

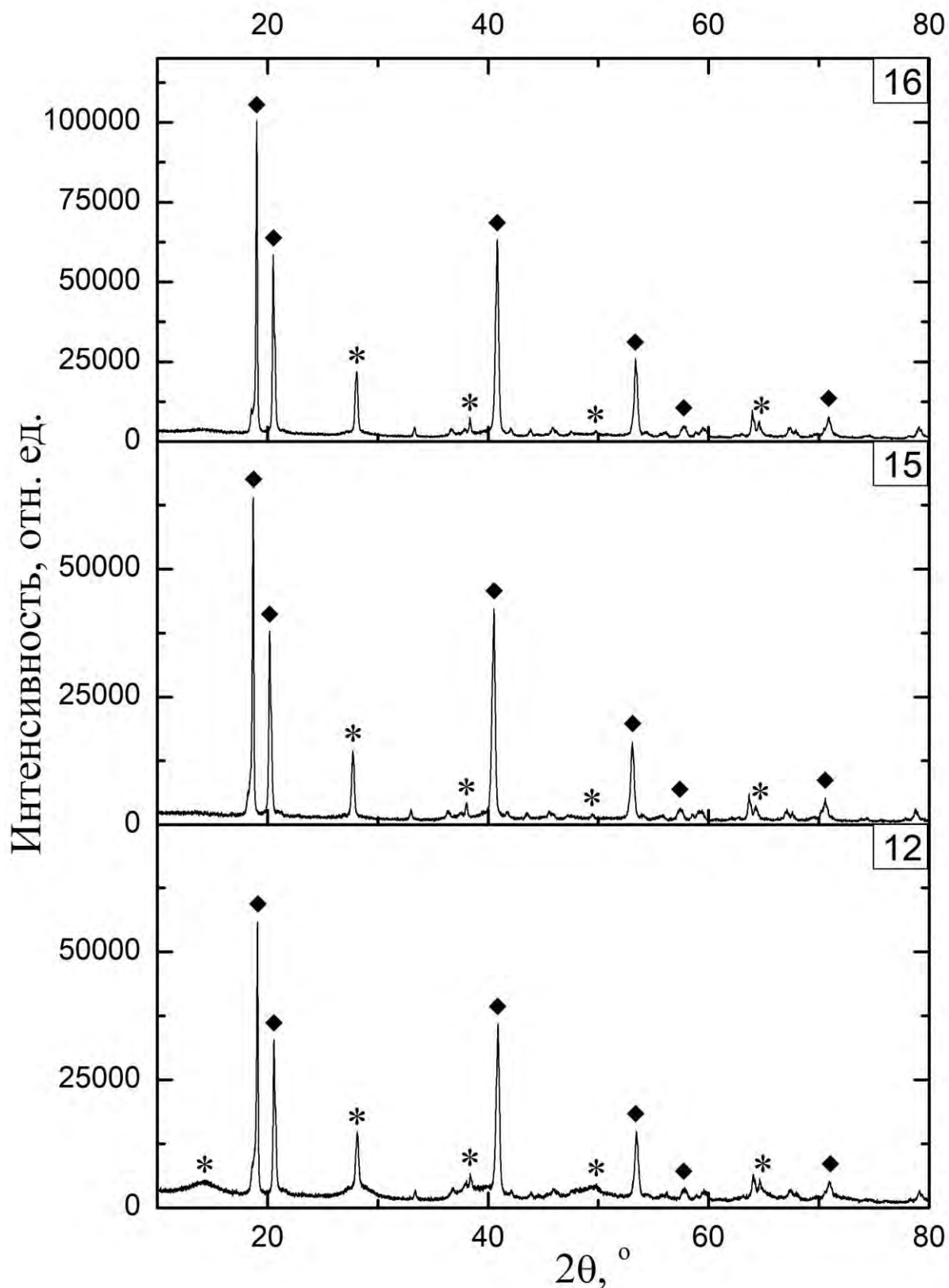


Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов 12, 15 и 16 (* – бемит, \blacklozenge – байерит), полученных при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения при различном времени старения (12 – без старения; 15 – 2 часа; 16 – 24 и 48 часов)

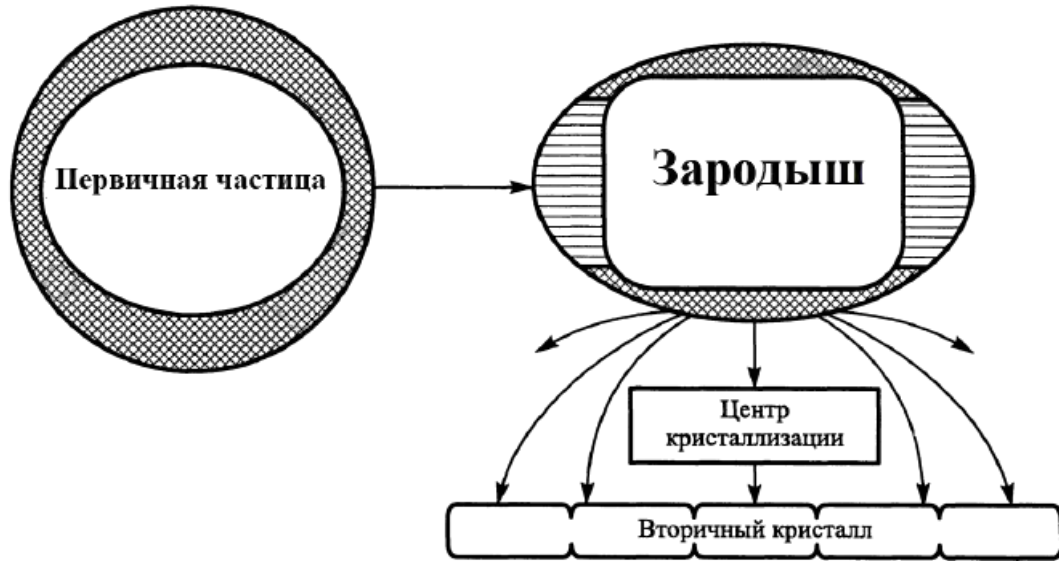


Рисунок 16 – Схема кристаллизации по механизму ориентированного наращивания [96]

Данные о проведении процесса старения образцов гидроксида алюминия с максимальным содержанием байерита (образцы 4 и 12) в течение 2, 24 и 48 часов приведены на рисунках 13 и 15. На приведенных рентгенограммах идентифицированы рефлексы байерита и бемита и обнаружено, что увеличение длительности старения приводит к росту интенсивности байеритных рефлексов.

Температурно-программированный нагрев синтезированных образцов гидроксида алюминия сопровождается появлением на кривых ДТА низко- и высокотемпературных эндоэффектов (рисунки 17 – 30).

В области 20 – 150 °С с максимумом при 70 – 115 °С на дериватограммах всех образцов наблюдается первый эндоэффект, обусловленный удалением физически сорбированной воды с потерей массы до 8,5 %масс. (таблица 5).

Второй эндотермический эффект в температурном интервале 270 – 290 °С, сопровождавшийся потерей массы в количестве 10 – 30 %масс. (таблица 5), по всей видимости обусловлен дегидратацией байерита. На данном температурном интервале согласно [24, 28, 33, 124], гидроксид алюминия претерпевает полиморфное превращение с образованием низкотемпературной модификации оксида алюминия — $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаемое при этом увеличение потери массы

свидетельствует о росте количества гидроксида алюминия – байерита в составе осадков.

Таблица 5 – Результаты ДТА синтезированных образцов гидроксида алюминия

№ образца	Эндоэффекты (°С) и массовые потери воды (%масс.) в температурном интервале (°С)					
	20 – 150		150 – 350		350 – 550	
	T _{min}	потери H ₂ O	T _{min}	потери H ₂ O	T _{min}	потери H ₂ O
Образцы, полученные при t _{осаждения (старения)} = (10 ± 1) °С						
1	-	-	-	-	-	-
2	114	8,4	277	13,9	422	5,5
3	106	7,8	275	19,1	423	7,0
4	98	6,3	288	22,3	426	4,9
5	104	7,1	276	20,6	424	7,0
6	103	7,1	276	20,7	423	7,1
7	94	4,6	285	27,2	431	4,0
8	88	1,9	287	28,3	432	2,8
Образцы, полученные при t _{осаждения (старения)} = (20 ± 1) °С						
9	-	-	-	-	-	-
10	109	7,8	280	14,4	424	5,6
11	104	6,6	278	19,4	425	7,8
12	94	1,6	287	23,2	427	4,9
13	103	7,1	278	21,6	425	7,9
14	103	7,0	277	21,7	424	7,8
15	88	1,3	281	27,5	432	4,2
16	72	1,0	283	29,4	433	2,7

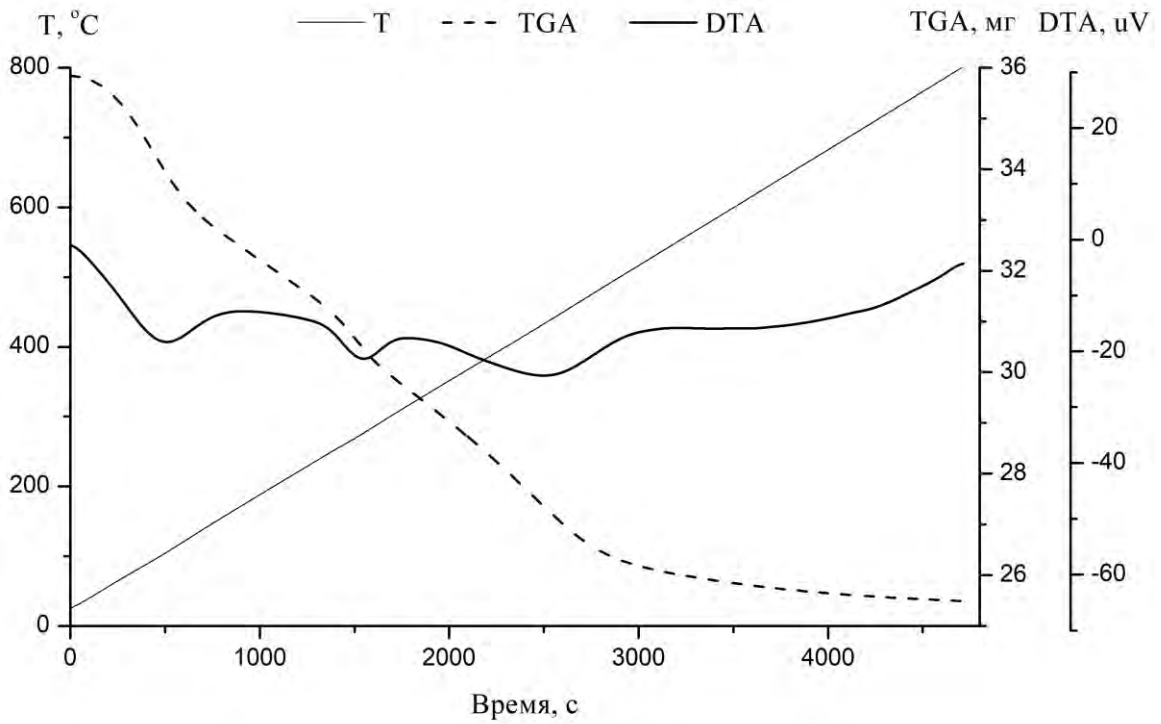


Рисунок 17 – Дериватограмма образца 2, полученного при $(10 \pm 1) ^\circ\text{C}$ в течение 1 часа осаждения

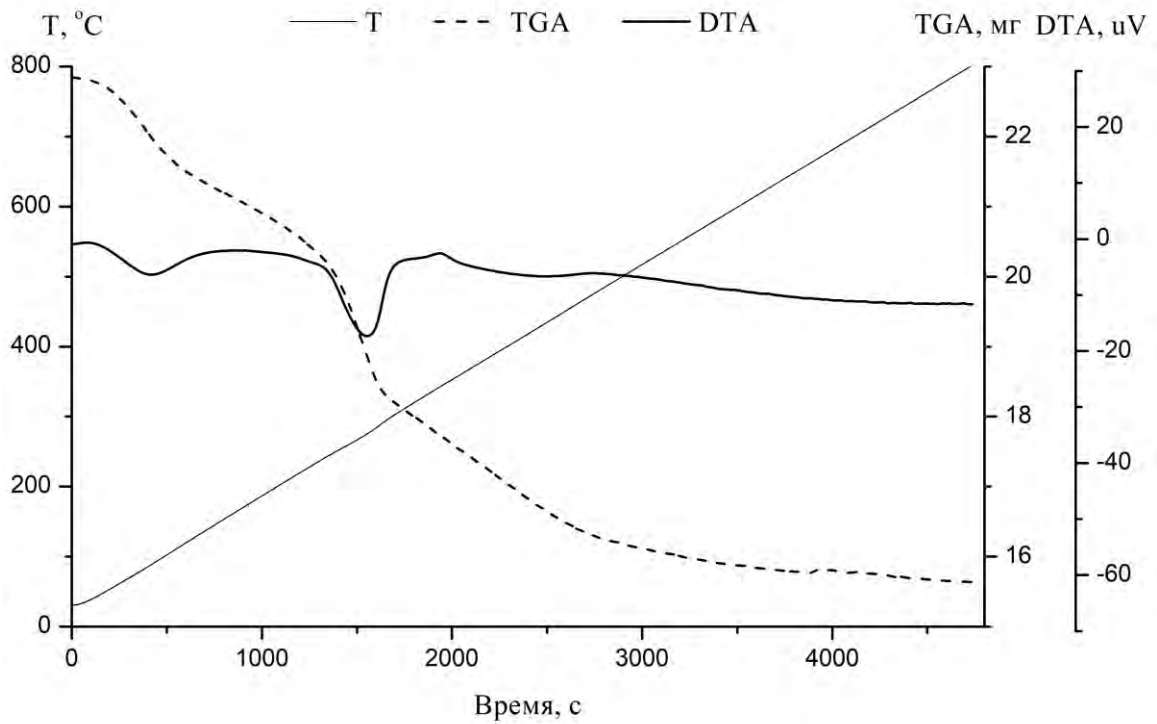


Рисунок 18 – Дериватограмма образца 3, полученного при $(10 \pm 1) ^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов осаждения

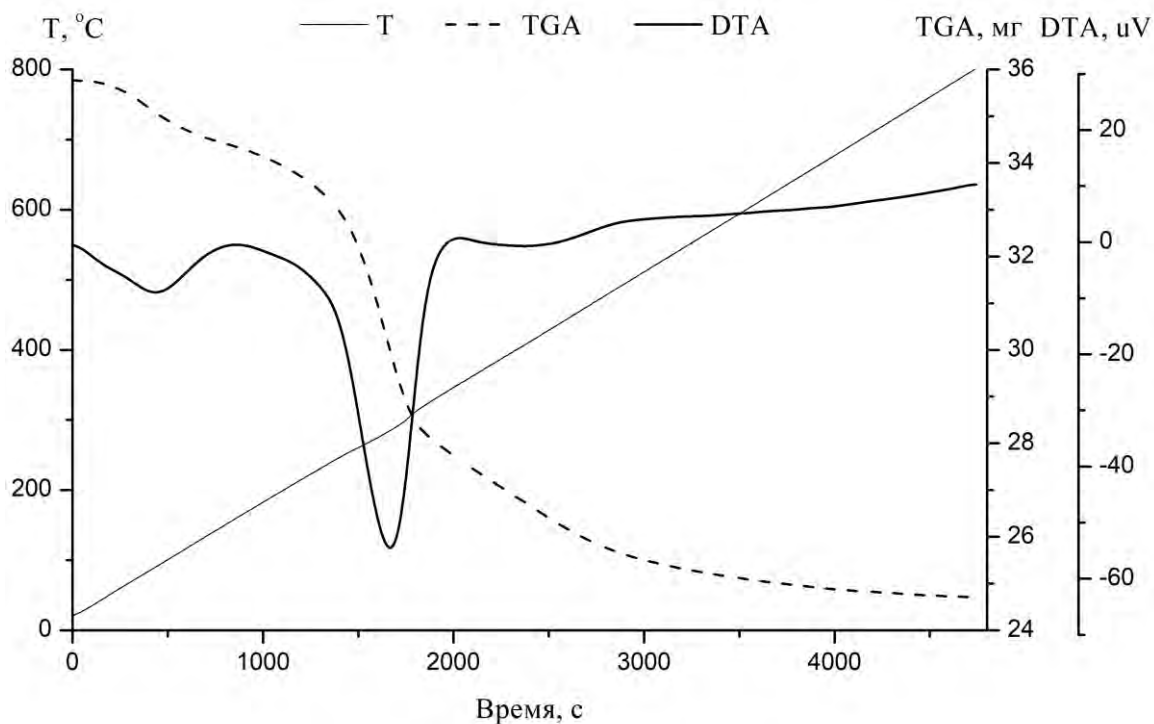


Рисунок 19 – Дериватограмма образца 4, полученного при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения

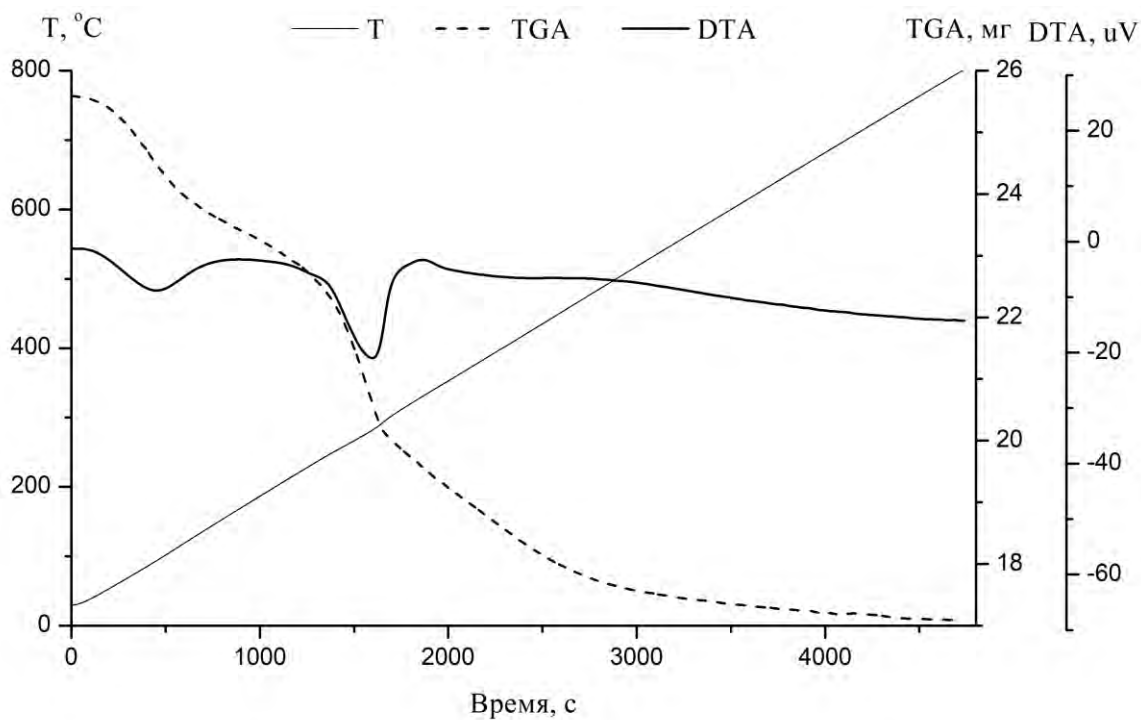


Рисунок 20 – Дериватограмма образца 5, полученного при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 3 часов осаждения

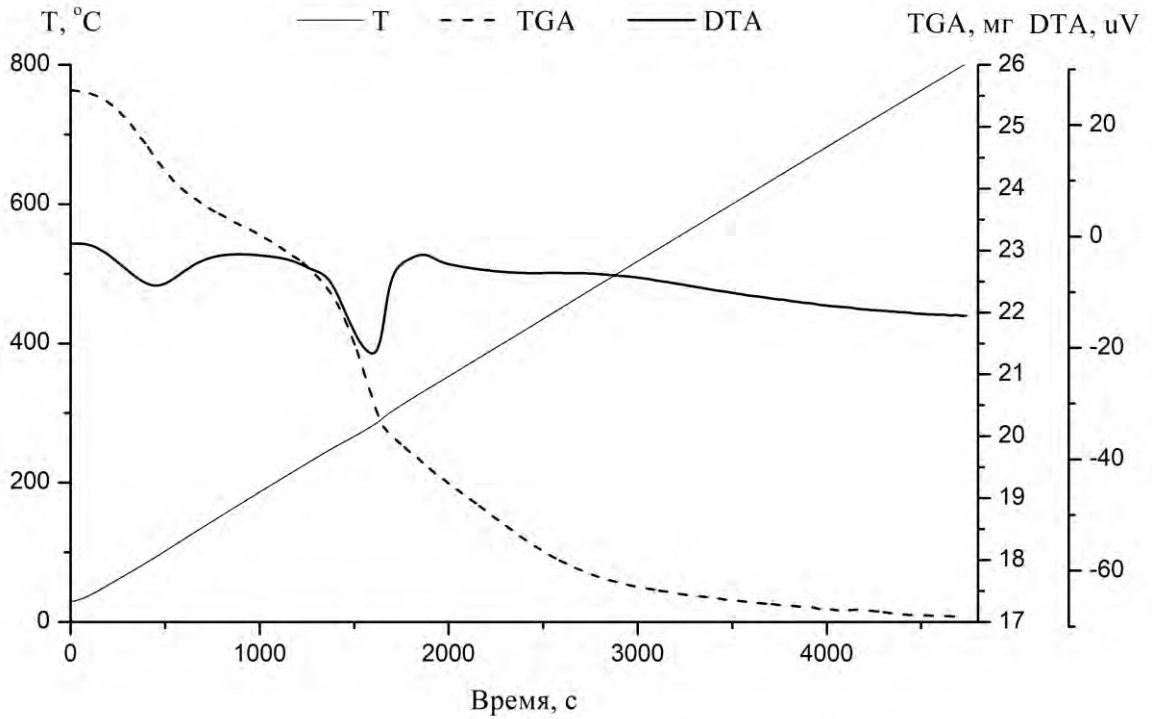


Рисунок 21 – Дериватограмма образца 6, полученного при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 4 часов осаждения

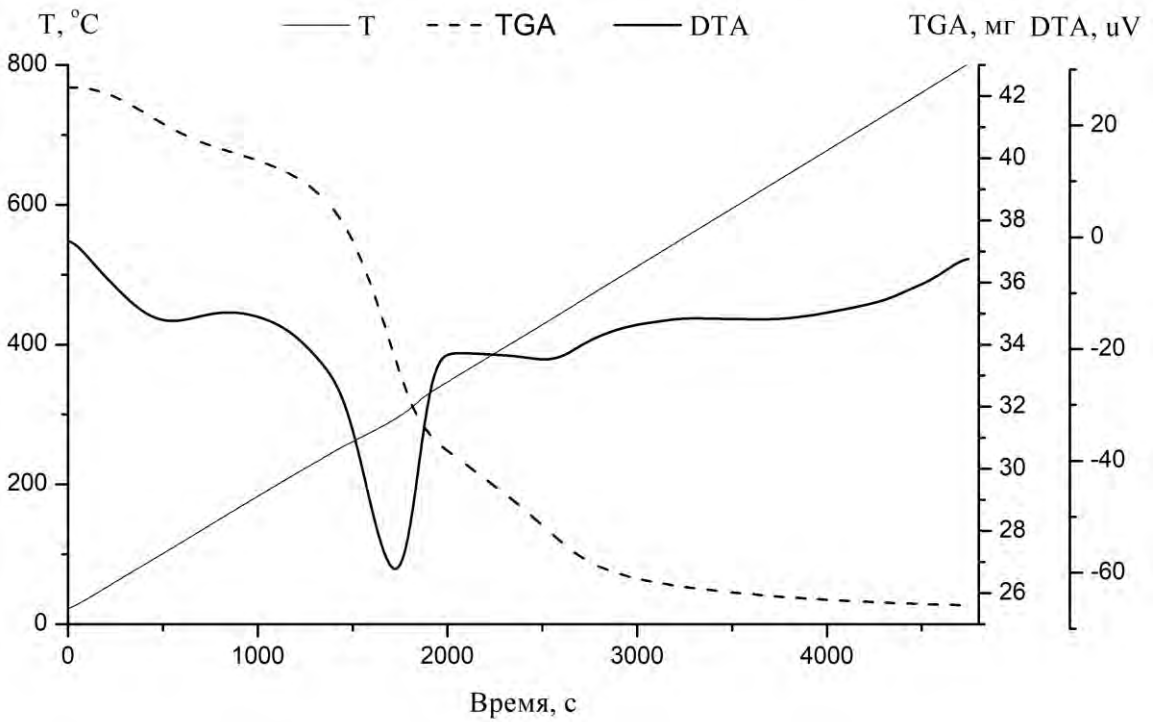


Рисунок 22 – Дериватограмма образца 7, полученного при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения и 2 часов старения

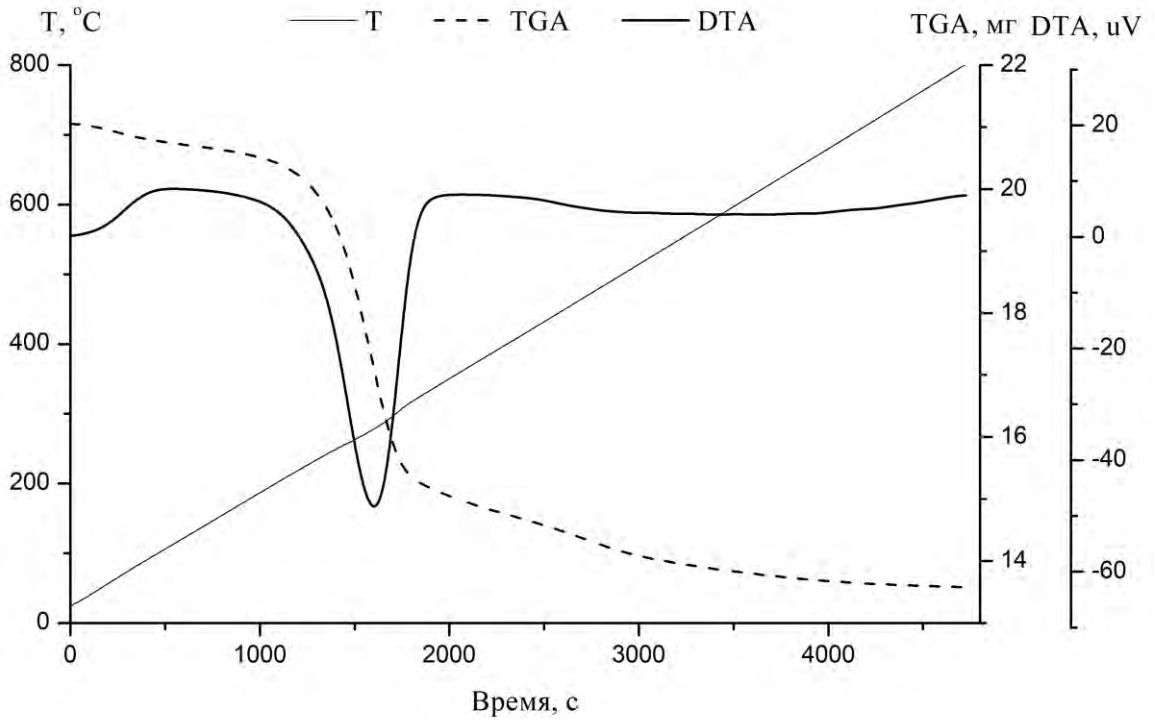


Рисунок 23 – Дериватограмма образца 8, полученного при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения и 24 и 48 часов старения

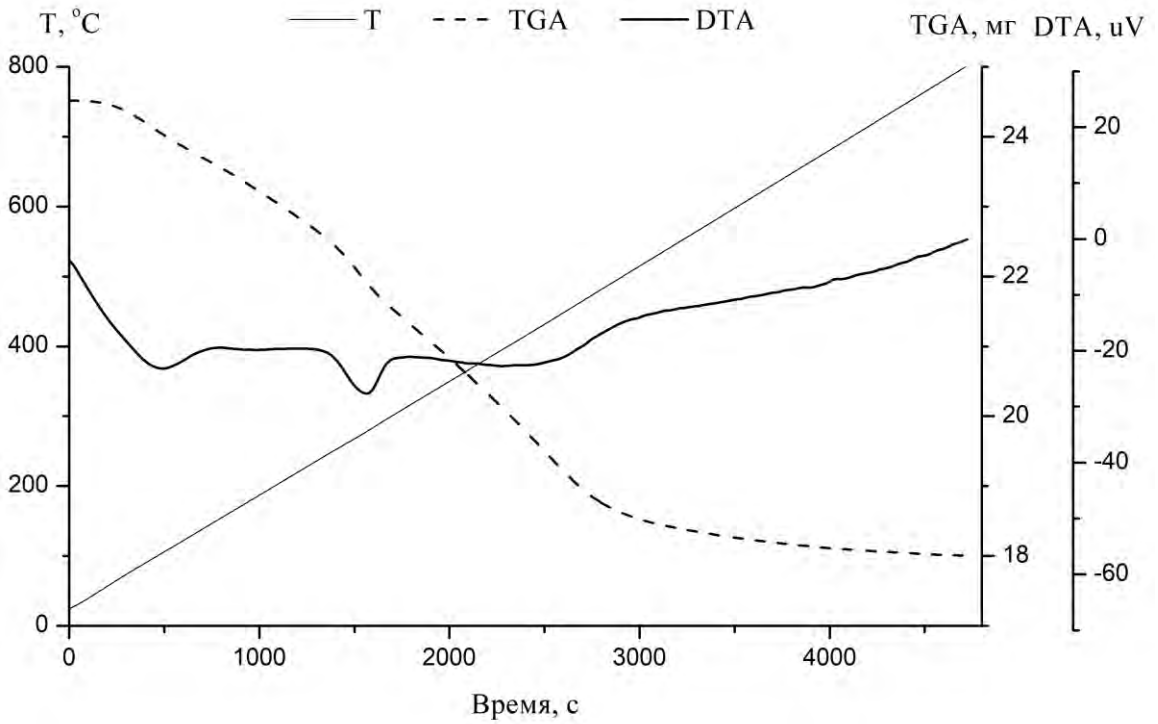


Рисунок 24 – Дериватограмма образца 10, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 1 часа осаждения

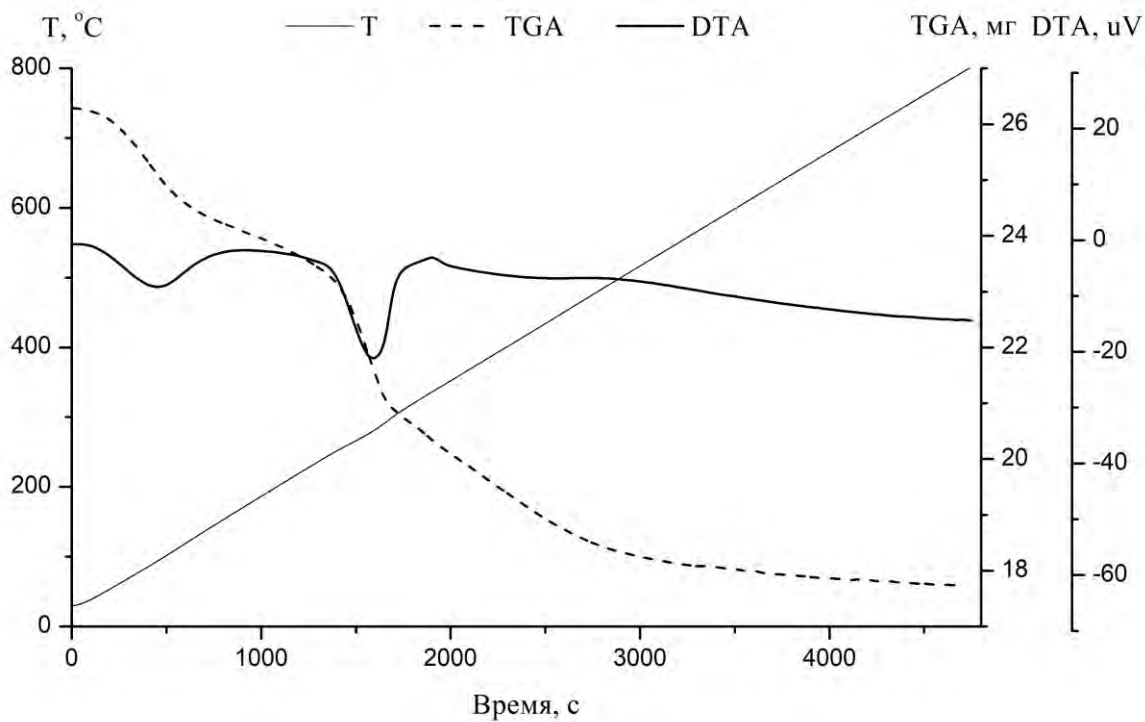


Рисунок 25 – Дериватограмма образца 11, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов осаждения

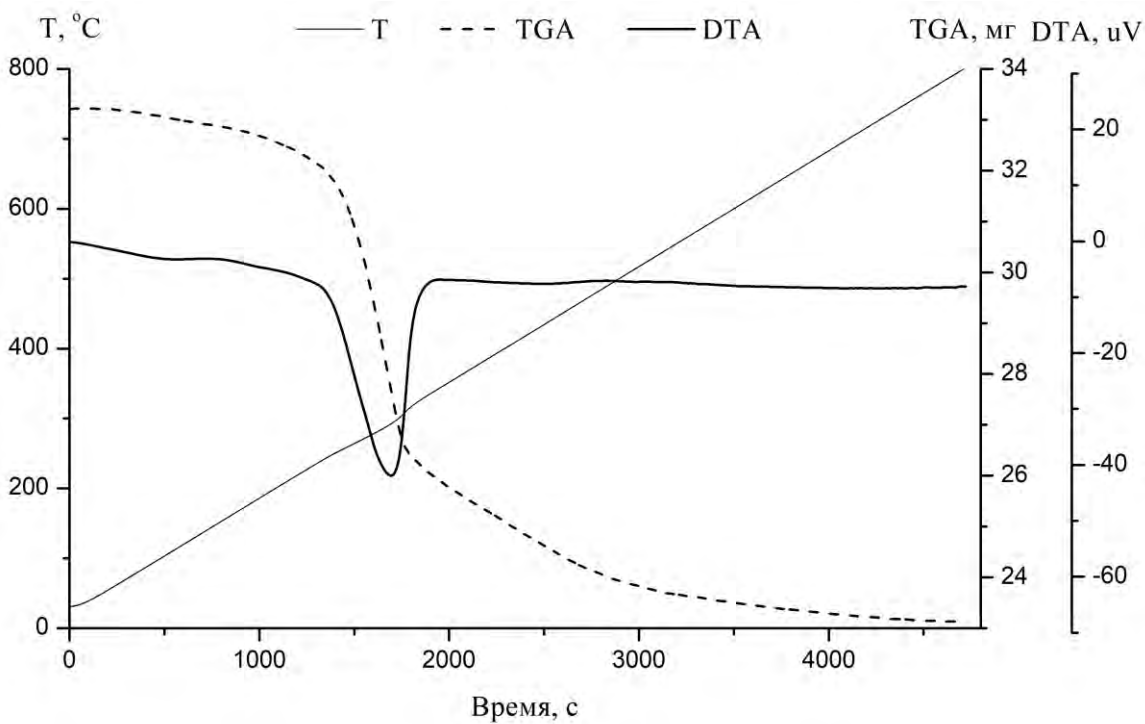


Рисунок 26 – Дериватограмма образца 12, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения

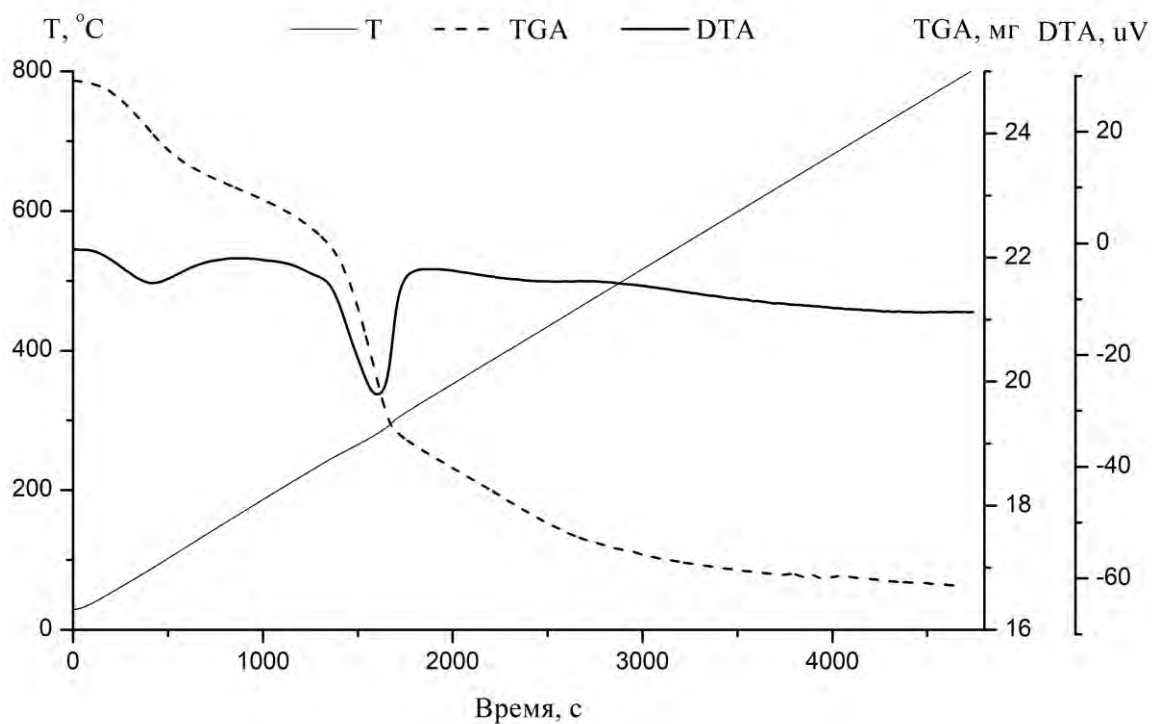


Рисунок 27 – Дериватограмма образца 13, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 3 часов осаждения

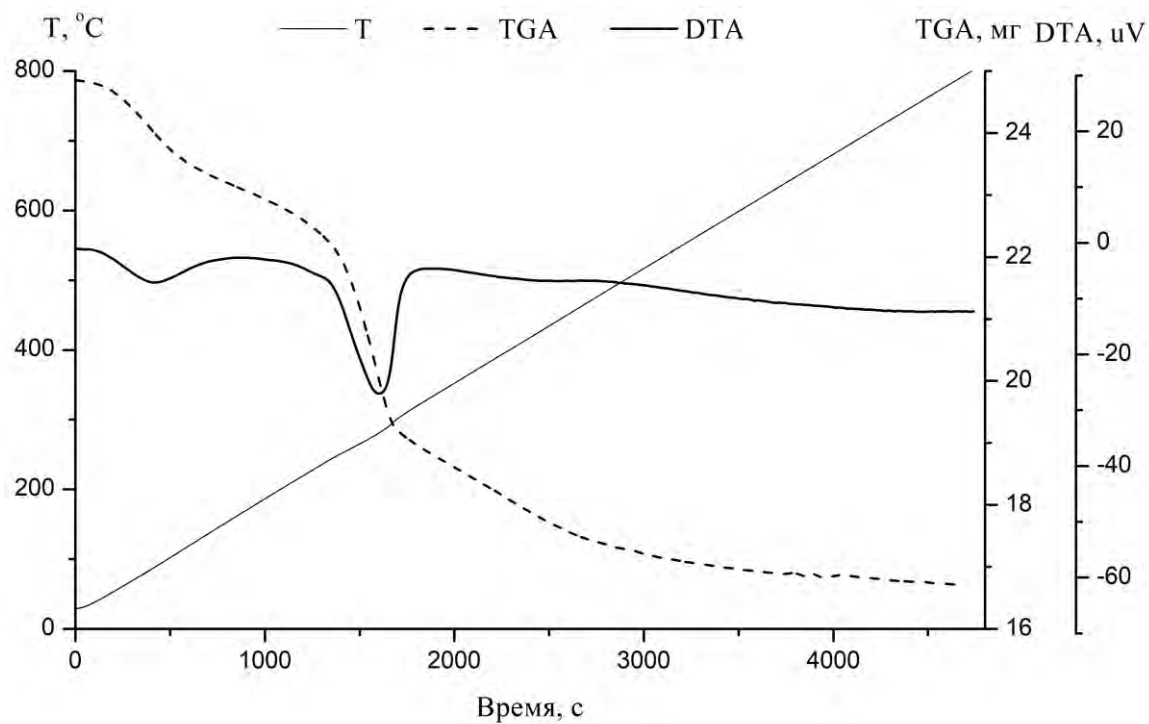


Рисунок 28 – Дериватограмма образца 14, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 4 часов осаждения

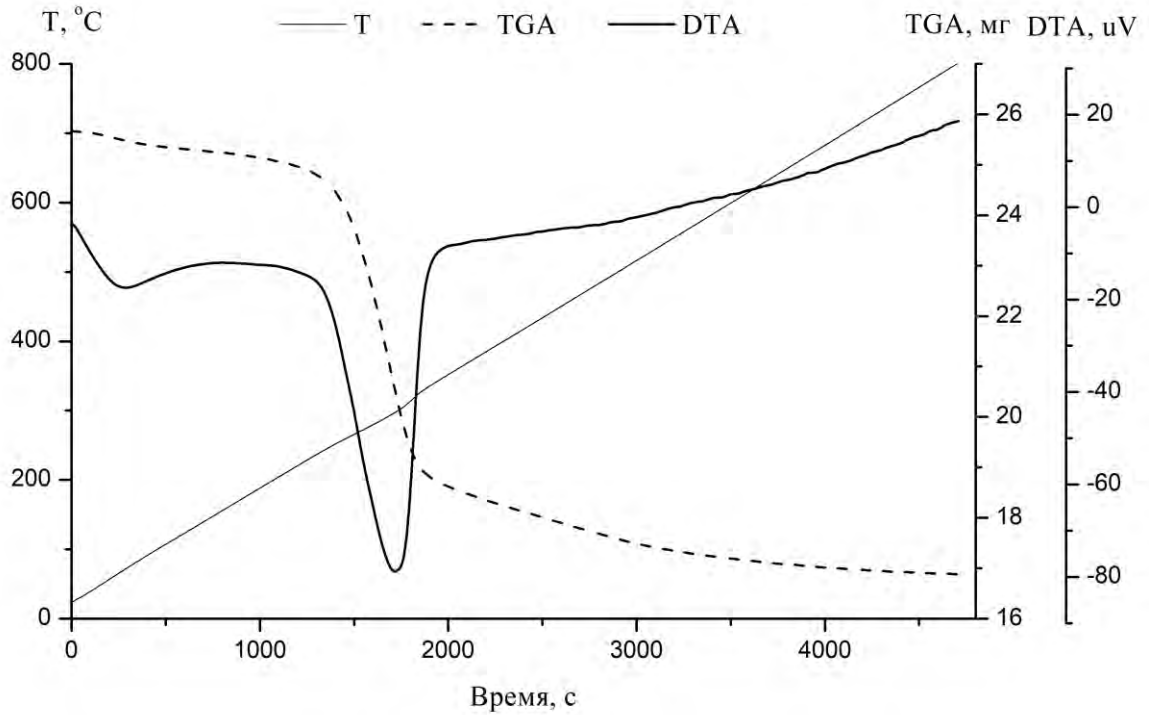


Рисунок 29 – Дериватограмма образца 15, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения и 2 часов старения

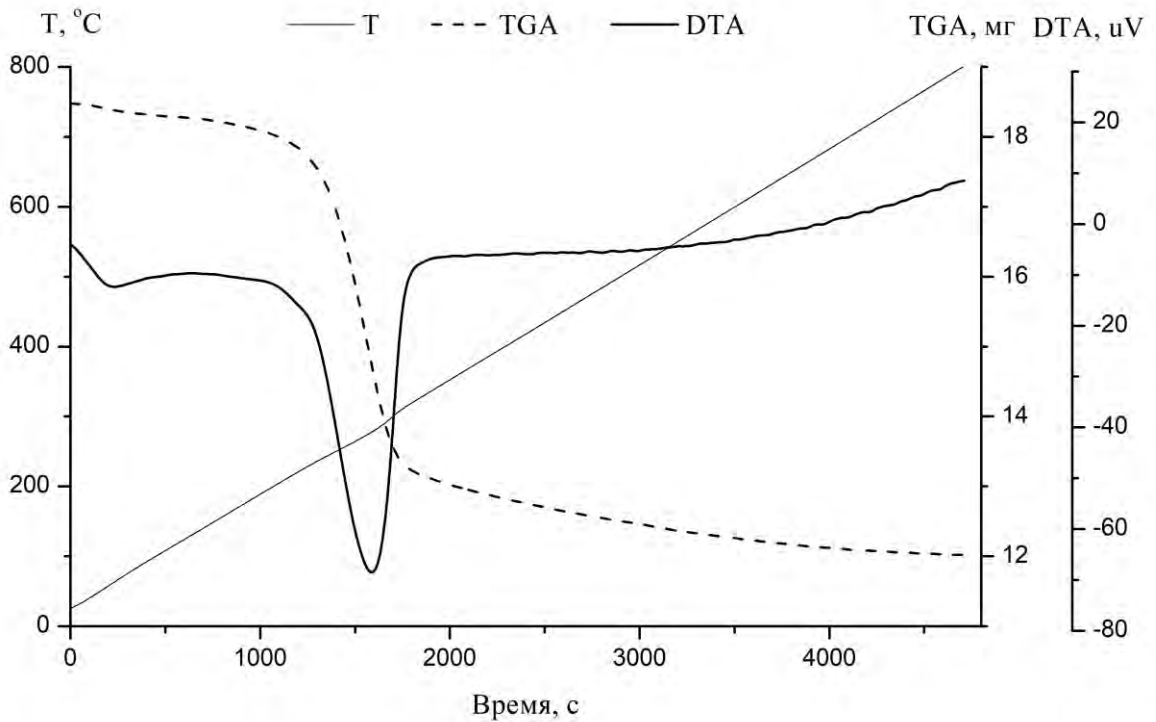


Рисунок 30 – Дериватограмма образца 16, полученного при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2 часов осаждения и 24 и 48 часов старения

При дальнейшем повышении температуры в диапазоне 350 – 550 °С наблюдается третий эндоэффект при 420 – 435 °С с потерей массы 2 – 8 %масс. (таблица 5), обусловленный терморазложением псевдобемита, характеризующегося высокой степенью кристалличности, в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [163]. Уменьшение потери массы в этой области указывает на снижение содержания гидроксида в осадках. Смещение на термических кривых образцов третьего эндоэффекта с 420 °С до 435 °С обусловлено ростом степени окристаллизованности псевдобемита.

Исследование синтезированных осадков гидроксида алюминия методом ТГА позволило сделать количественную оценку содержания в них кристаллических фаз (таблица 6). Согласно расчетам, выполненным по потерям масс, основной кристаллической фазой в синтезированных осадках является байерит.

Из данных, приведенных в таблице 6, видно, что с повышением температуры реакционной среды от 10 до 20 °С растёт содержание байерита в осадке. При этом в нем одновременно наблюдается увеличение содержания примесного псевдобемита и уменьшение аморфной составляющей. Таким образом, результаты исследования фазового состава полученных осадков методом ДТА и ТГА показали, что независимо от температуры проведения процесса осаждения содержание байерита достигает максимального значения за 2 часа. Причем при температуре 20 °С оно составляет 70 %масс. (образец 12), а при температуре 10 °С – 65 %масс. (образец 4).

Ранее был сделан вывод о том, что кристаллизация байерита протекает по механизму ориентированного наращивания, что предполагает образование первичных частиц. Состав первичных частиц определяется природой исходных форм полиядерных гидроксокомплексов, от строения ближнего порядка которых зависит направление фазовых превращений при кристаллизации осадков [157, 162].

Таблица 6 – Результаты определения фазового состава полученных образцов гидроксида алюминия

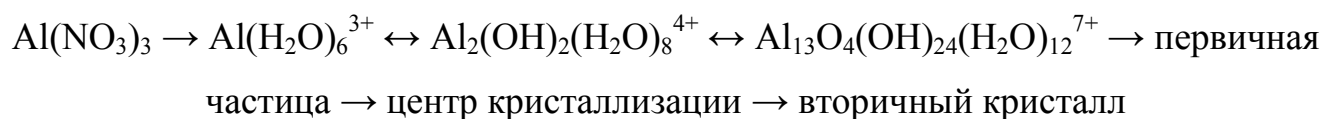
№ образца	Фазовый состав по данным ТГА, %масс.		
	байерит	псевдобемит	аморфная фаза
Образцы, полученные при $t_{\text{осаждения (старения)}} = (10 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C}$			
1	-	-	-
2	40	33	27
3	55	25	20
4	65	19	16
5	57	23	20
6	53	27	20
7	70	17	13
8	80	13	7
Образцы, полученные при $t_{\text{осаждения (старения)}} = (20 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C}$			
9	-	-	-
10	42	37	21
11	57	29	14
12	70	22	8
13	60	26	14
14	55	31	14
15	75	18	7
16	85	15	0

Считается [34, 146, 164], что при растворении солей алюминия в водной среде образуются ионы алюминия, которые координируются шестью молекулами воды, образуя плотно связанную гидратную оболочку, давая $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Проведение процесса осаждения в условиях эксперимента (таблица 4) приводит к формированию ионов вида $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ [34, 164], которые полимеризуются в полигидроксикомплексы двух видов [96, 121, 145, 146, 157, 158, 162, 164-166]:



Так, первичные частицы, полученные из $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, должны кристаллизоваться в форме байерита; из $\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ может кристаллизоваться гидроксид алюминия только псевдобемитной морфологии [159, 160, 162, 165, 167-169].

Таким образом, образование байерита протекает по следующей схеме:



Исходя из предложенной схемы, наблюдаемое увеличение содержания псевдобемита и уменьшение содержания байерита при проведении процесса осаждения более 2 часов предположительно можно объяснить следующим образом. В процессе осаждения по истечению определенного времени ввиду старения раствора нитрата алюминия уменьшается количество образующихся полигидроксикомплексов вида $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ по сравнению с $\text{Al}_7\text{O}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$. Это ведет к снижению количества первичных частиц байерита и, следовательно, центров кристаллизации.

Количественная оценка содержания кристаллических фаз в продуктах старения осадков с максимальным содержанием байерита (образцы 4 и 12) показала, что увеличение длительности процесса старения приводит к возрастанию содержания байерита при одновременном уменьшении содержания псевдобемитной и аморфной составляющих в осадках (таблица 6). Нужно отметить, что процесс старения независимо от температуры проведения имеет одинаковую динамику и достаточно проводить в течение 24 часов ввиду неизменности массового распределения фаз в осадке. Таким образом, максимальный выход байерита достигает 75 %масс. при $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$ (образец 8) и 85 %масс. при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ (образец 16) за 2 и 24 часа проведения процесса осаждения и старения, соответственно. Наблюдаемое подтверждает концепцию,

согласно которой псевдобемит является промежуточным продуктом при кристаллизации байерита [170, 171]. При этом образование байерита идет через растворение псевдобемита [21, 172].

Термообработка образца гидроксида алюминия с максимальным содержанием байерита (образец 16) (далее байерит) при $(500 \pm 10) ^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксида алюминия, состоящего преимущественно из η -модификации (85 %масс.) (далее $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Рентгенограмма образца $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рисунке 31.

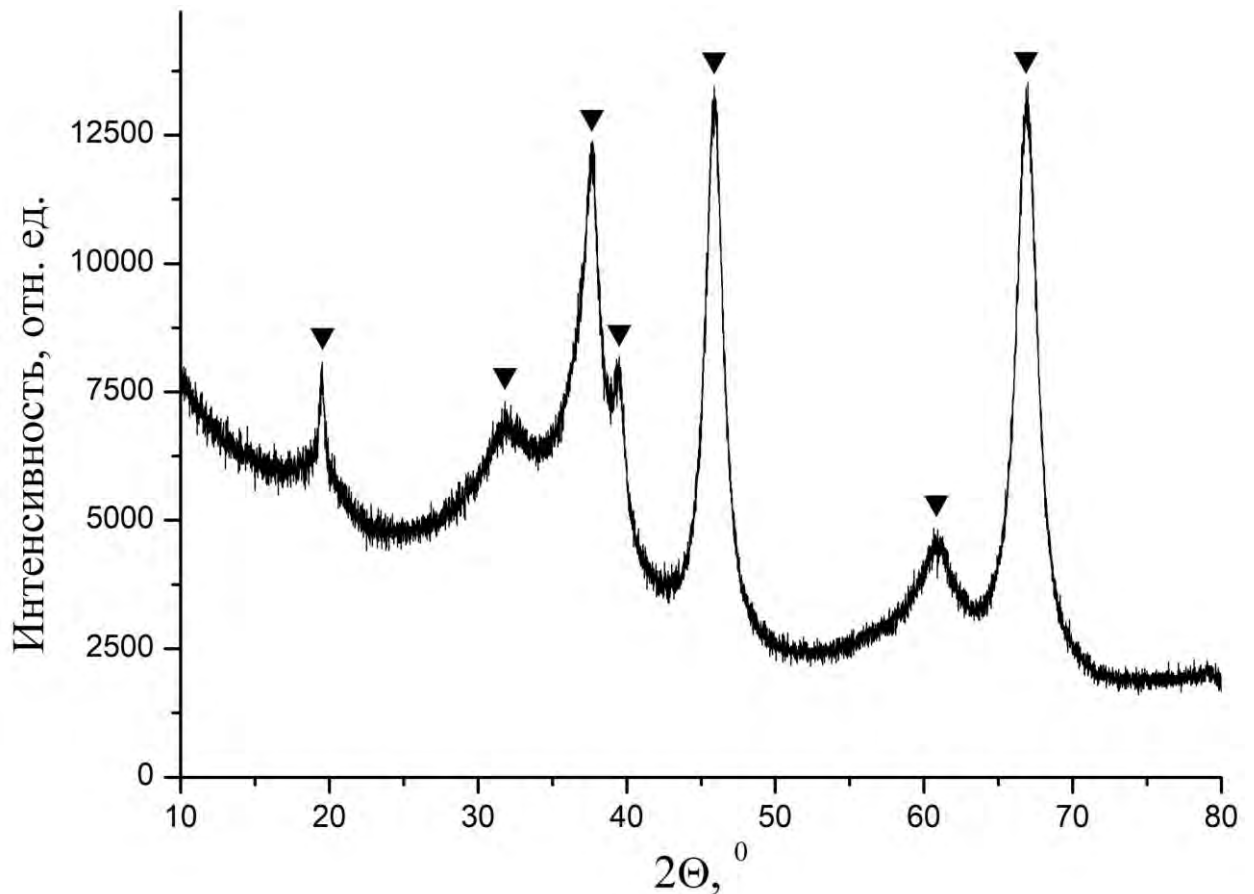


Рисунок 31 - Рентгенограмма образца $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (▼ – $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Анализ примесного состава образцов байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал, что содержание примесей натрия и железа составляет 0,01 %масс и 0,015 %масс. соответственно. Суммарное содержание примесей металлов составляет менее 0.05 %масс.

3.2 Результаты ИК-спектроскопического анализа синтезированных порошков байерита и η - Al_2O_3

ИК-спектры порошков байерита и η - Al_2O_3 представлены на рисунках 32, 33 соответственно.

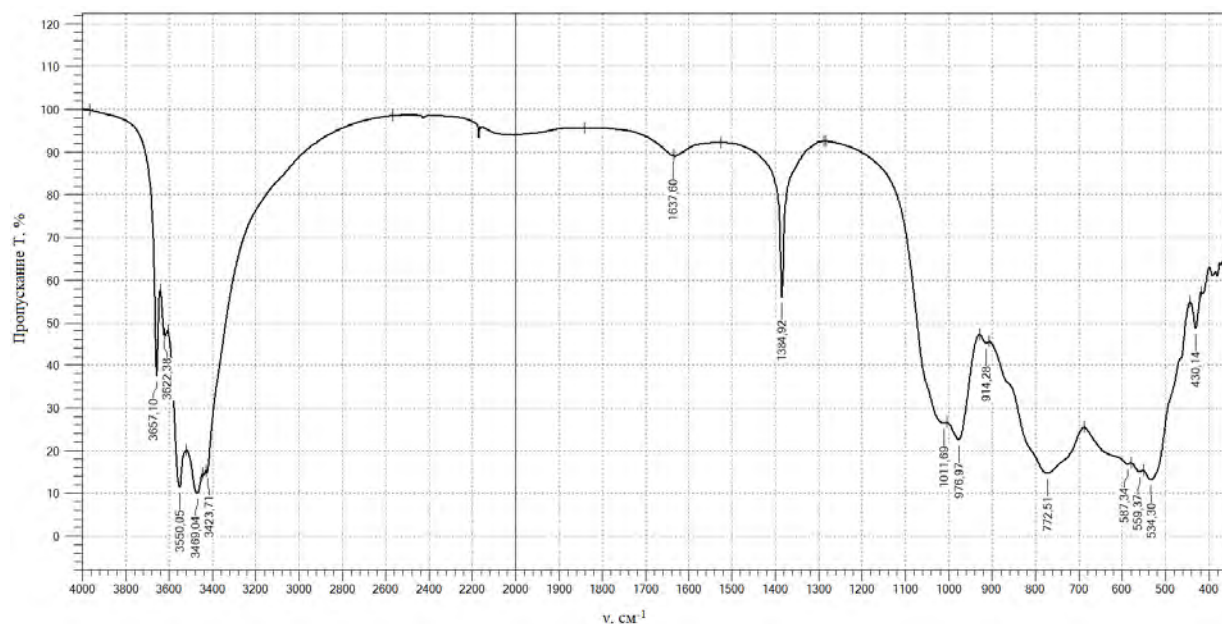


Рисунок 32 – ИК спектр порошка байерита

Поскольку в слоистой решетке байерита каждый ион Al^{3+} октаэдрически окружают шесть ОН-групп, находящихся на несколько различных расстояниях, то такая структура обуславливает появление в ИК-спектре порошка байерита нескольких полос валентных ($\nu\text{O-H}$) и деформационных ($\delta\text{O-H}$) колебаний гидроксильных групп.

Полосы поглощения в ИК-спектре порошка байерита, расположенные в области $3700 - 3300 \text{ см}^{-1}$, принадлежат валентным колебаниям связи О-Н, расположенным на внешней поверхности кристалла гидроксида алюминия, то есть свободным гидроксилам [28, 34, 44, 120, 124]. В этой области наблюдается пять максимумов – 3657 ; 3622 ; 3550 ; 3469 и 3423 см^{-1} , что отражает наличие в соответствующем соединении нескольких «наборов» гидроксильных групп.

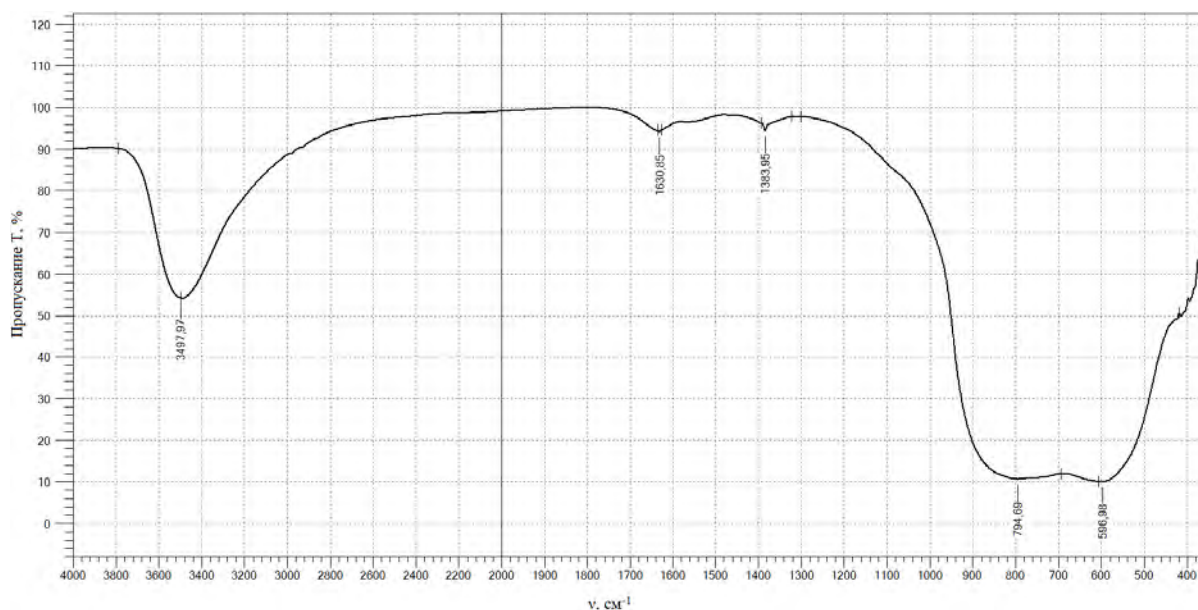


Рисунок 33 – ИК спектр порошка η -Al₂O₃

Полосы поглощения, расположенные в диапазоне частот 2200 – 2000 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям О-Н межслоевых гидроксидов, связанных сильной Н-связью [33]. Меньшую интенсивность полос поглощения Н-связанных гидроксидов по сравнению с интенсивностью полос свободных гидроксидов можно объяснить малой амплитудой колебаний О-Н межслоевых Н-связанных гидроксидов, которые из-за малых расстояний между пакетами оказываются зажатými между слоями гидроксидов алюминия. Расстояние между пакетами байерита равно 2,64 Å. Сравнение межплоскостного расстояния с диаметром аниона кислорода показывает, что свободное пространство, в котором совершаются колебания О-Н, составляет около 0,1 Å. Расстояние О-Н у изолированного гидроксидов примерно равно 0,95 Å. Уменьшение амплитуды колебаний О-Н приводит к квадратичному уменьшению интенсивности полос поглощения [33].

В интервале частот 1200 – 400 см⁻¹ наблюдается ряд интенсивных перекрывающихся полос поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям различного типа (валентные, деформационные) связей Al-O-H. Полосы поглощения 1011; 976 и 914 см⁻¹ принадлежат деформационным колебаниям гидроксильных групп [28, 34, 44, 120, 124].

Пять полос 772; 587; 559; 534; 430 см^{-1} указывают на деформационные колебания связей Al-OH [28, 34, 44, 120, 124].

Термообработка порошка байерита при $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ (рисунок 33) приводит к удалению гидроксильных групп, что видно по исчезновению полос в области 3700 – 1800 см^{-1} , ввиду удаления межслоевых H-связанных гидроксидов и частичного дегидроксилирования поверхности. Также наблюдается исчезновение полос, отвечающих к различным колебаниям связей Al-O-H [104]. Спектр $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ говорит о присутствии только молекулярно-сорбированной воды.

3.3 Анализ дисперсного состава синтезированных порошков байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Дисперсные составы порошков байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунках 34, 35 и таблице 7.

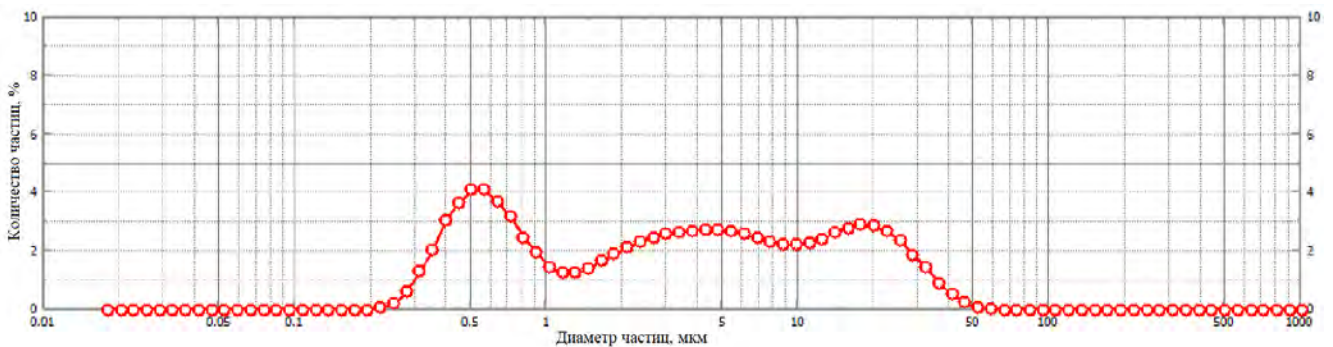


Рисунок 34 – Дифференциальная кривая распределения частиц порошка байерита по размерам

Из полученных результатов видно, что ведение процесса осаждения при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ приводит к образованию осадка с размерами частиц от 0,2 до 50 мкм, причем преобладают частицы размером от 1 до 10 мкм (42 %). Термообработка данного образца при $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ приводит к увеличению интервала размеров частиц до 0,5 – 100 мкм. При этом наблюдается практически

полное спекание частиц фракции 0,2 – 0,5 мкм, уменьшение количества частиц фракции 0,5 – 1 мкм и повышение доли фракции более 10 мкм при сохранении практически неизменным их преобладающего размера (19 и 20 мкм).

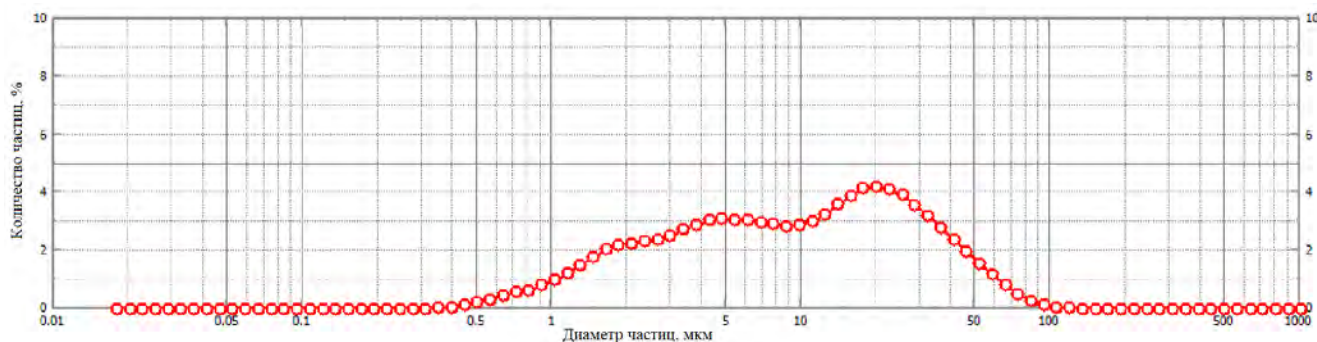


Рисунок 35 – Дифференциальная кривая распределения частиц порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ по размерам

Таблица 7 – Дисперсный состав порошков байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Фракция, мкм	Доля фракции, %	Преобладающий размер* во фракции, мкм
Байерит	0,2 – 1	30,6	0,5
	1 – 10	42,0	5
	10 – 50	27,4	19
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5 – 3	21,5	2
	3 – 10	30,4	5
	10 – 100	48,1	20

*эквивалентный диаметр

3.4 Исследование характеристик алюмогидроксидного связующего – псевдобемита

Промышленный гидроксид алюминия – псевдобемит (ПБ), использованный в качестве связующей добавки при приготовлении формовочных паст ряда

образцов, был получен переосаждением гиббсита по нитратной технологии, включающим стадии растворения гиббсита в азотной кислоте, осаждения аммиаком, старения, фильтрации и промывки. В нитратной технологии приготовления ПБ осаждение производят при $68 \div 70$ °С [96].

На рентгенограмме образца ПБ, представленной на рисунке 36, определены дифракционные максимумы, характерные для фаз гидроксида алюминия бемитной структуры.

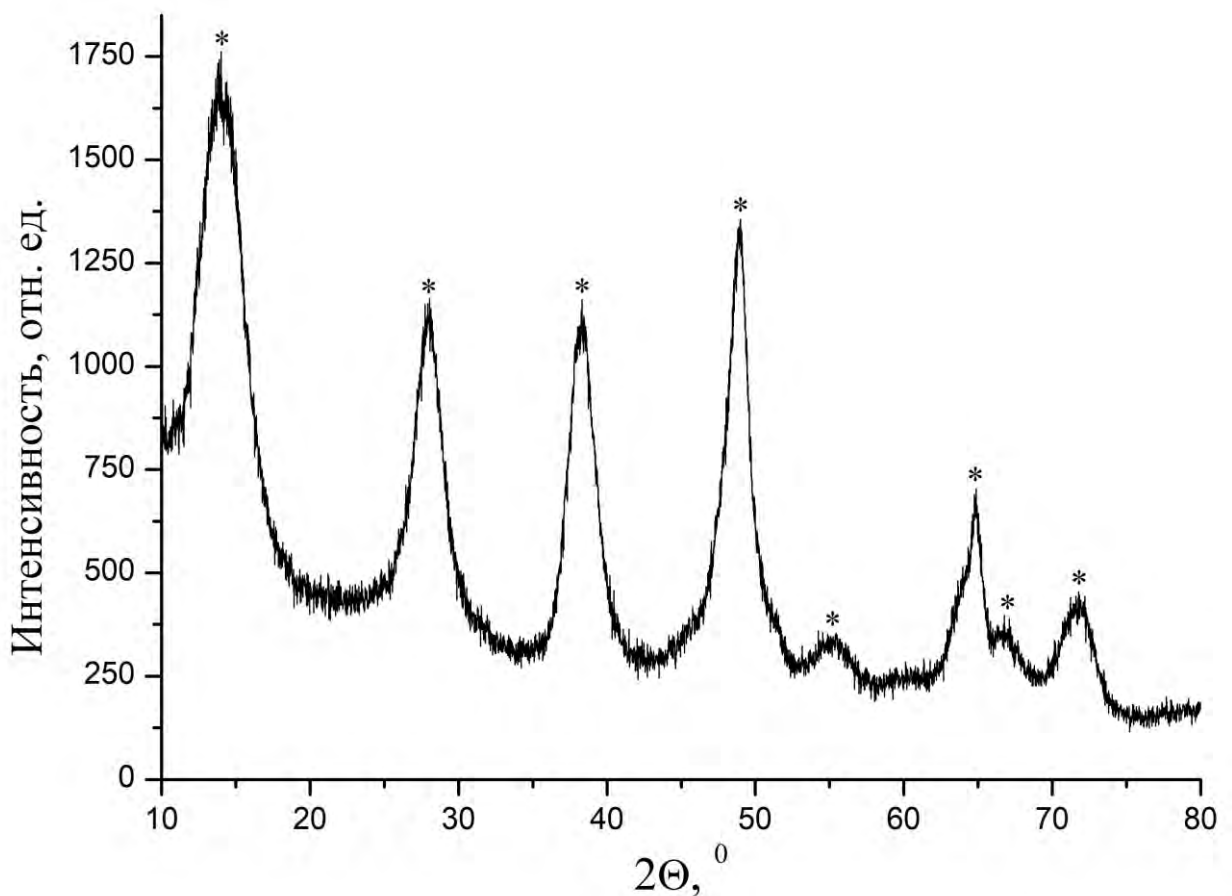


Рисунок 36 – Рентгенограмма образца ПБ (* – бемит)

Температурно-программированный нагрев образца ПБ, представленный на рисунке 37, сопровождается появлением на кривой ДТА двух эндоэффектов.

В области $20 - 150$ °С с максимумом при 85 °С на дериватограмме наблюдается первый эндоэффект, обусловленный удалением физически сорбированной воды с потерей массы $15,1$ %масс. При дальнейшем повышении

температуры в диапазоне 300 – 480 °С наблюдается второй эндоэффект при 385 °С с потерей массы 18,2 %масс., обусловленный терморазложением псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

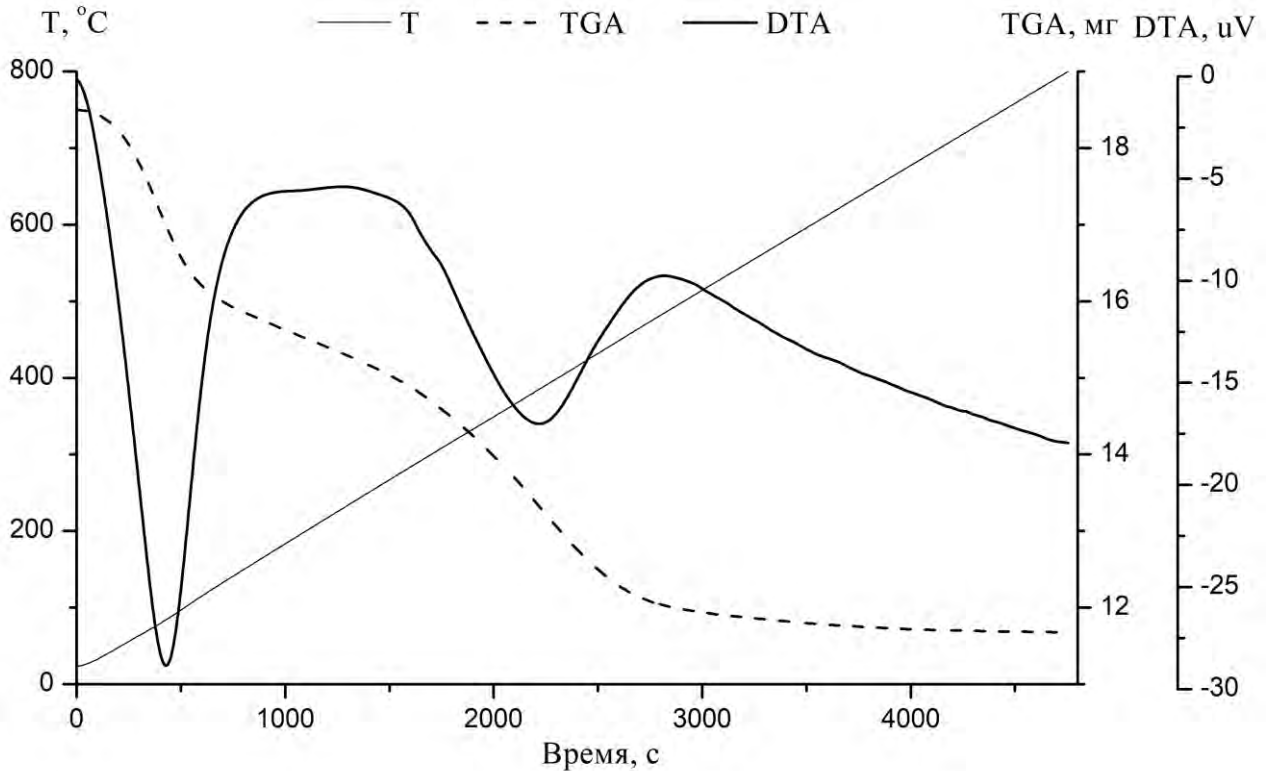


Рисунок 37 – Дериватограмма образца ПБ

Сопоставление результатов РФА, ДТА и ТГА в конечном итоге позволяют сделать вывод, что образец ПБ представляет собой практически 100 %-ный псевдобемит с высокой степенью аморфизованности.

Анализ примесного состава образца ПБ показал, что содержание примесей натрия и железа составляет по 0,01 %масс.

Дисперсный состав порошка ПБ представлен на рисунке 38. По полученным результатам видно, что порошок образца ПБ имеет распределение частиц от 0,25 до 40 мкм, причем преобладают частицы размером от 4 до 40 мкм (67,5 %).

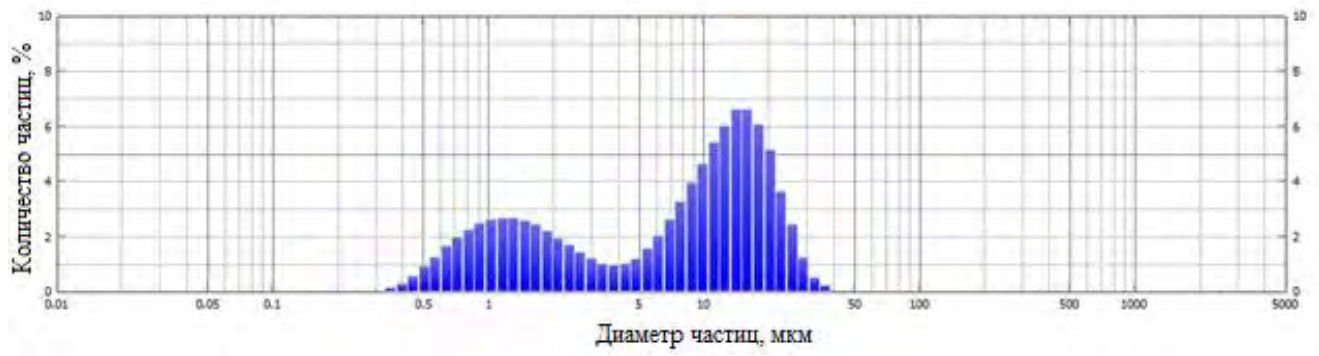


Рисунок 38 – Дифференциальная кривая распределения частиц порошка ПБ по размерам

4 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ФОРМОВАНИЯ БАЙЕРИТА И РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ И ПРОЧНОСТИ ЭКСТРУДАТОВ

4.1 Изучение реологических свойств формовочных паст для экструдирования

4.1.1 Формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита

Изменение влажности формовочных паст является самым простым способом регулирования их реологических свойств [49, 173-175].

На рисунках 39, 40 и в таблице 8 представлены кривые течения и эффективной вязкости формовочных паст на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита, имеющих различную влажность, и результаты расчета показателей их реологических свойств, соответственно.

Приведенные результаты согласуются с наблюдениями при экструдировании и на их основе можно установить следующее:

- формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита с различной влажностью могут быть отнесены к твердообразным жидкостям, проявляющим тиксотропный характер течения, так как при экструдировании эти пасты резко разжижаются. Подтверждением этому является вид реологических кривых для этих паст;

- формовочная паста Ба–Ф₁ резко отличается от паст Ба–Ф₂ и Ба–Ф₃. Она обладает излишней текучестью и, в буквальном смысле слова, вытекает из фильеры, а экструдаты, получаемые при ее формовании не сохраняют свою форму и размер. Это свидетельствует о разрушенной структуре пасты Ба–Ф₁, что подтверждается видом кривых течения и эффективной вязкости, характерных для ньютоновских жидкостей;

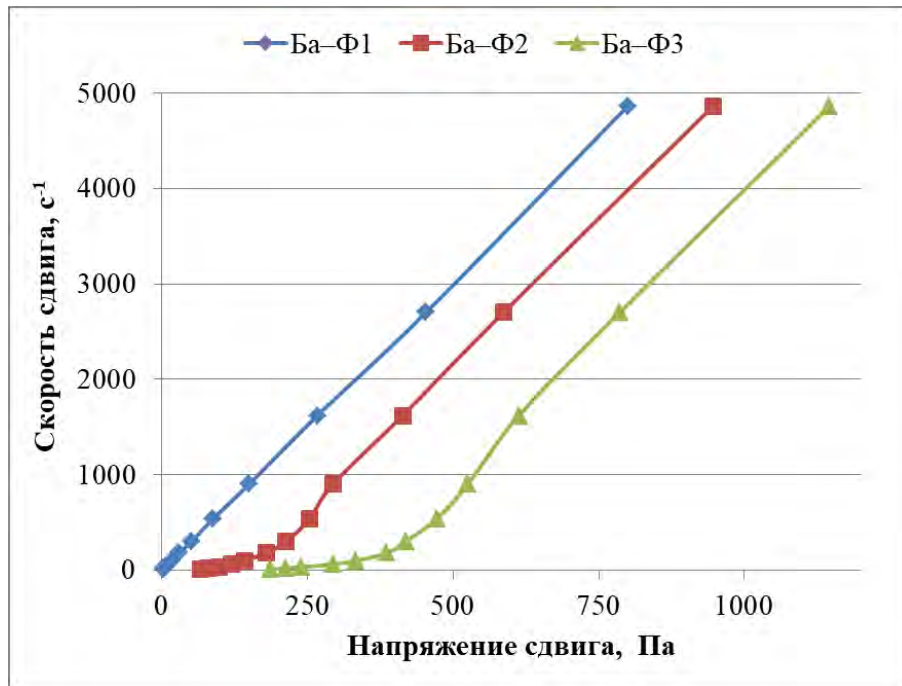


Рисунок 39 – Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для формовочных паст на основе свежеосажденного байерита с различной влажностью

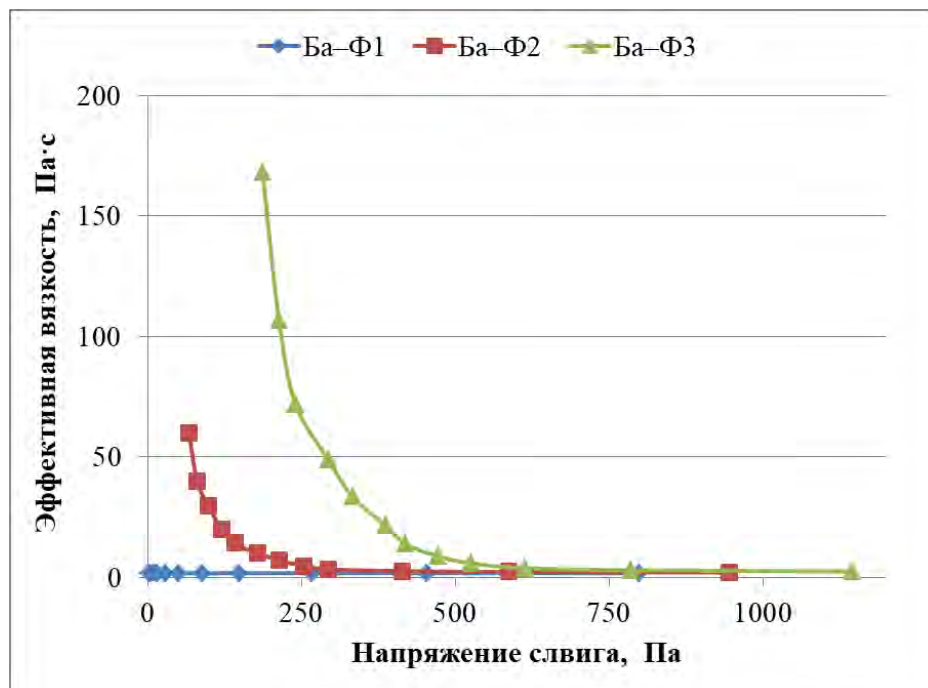


Рисунок 40 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для формовочных паст на основе свежеосажденного байерита с различной влажностью

- формовочные пасты Ба–Ф₂ и Ба–Ф₃ имеют малую прочность коагуляционной структуры ΔN (менее 2 МВт/м³), что в процессе экструзии также приводит к подобным явлениям, однако выражены они в меньшей степени;

- прочность коагуляционной структуры ΔN и значение предельного статического напряжения сдвига $P_{стат}$, необходимого для начала вязкопластичного течения, для формовочной пасты Ба–Ф₃ больше, чем у Ба–Ф₂. Это согласуется с тем, что для экструдирования пасты Ба–Ф₃ в начальный момент времени требуется больше усилий для продавливания через фильеру, чем для пасты Ба–Ф₂;

- различие величин наибольшей эффективной вязкости η_{max} , соответствующей началу области вязкопластичного течения, для паст Ба–Ф₂ и Ба–Ф₃ невелико и составляет 40 и 75 Па·с, соответственно. Это факт свидетельствует о несколько меньшей подвижности коагуляционных связей в формовочной пасте Ба–Ф₃, по сравнению с таковыми в Ба–Ф₂. При этом величины наименьшей эффективной вязкости η_{min} , соответствующие области ламинарного течения, практически одинаковы (3 и 4 Па·с, соответственно).

Таким образом, формовочные пасты на основе свежесосажденного гидроксида алюминия – байерита, независимо от их влажности, в процессе экструдирования разжижаются. Снижение влажности таких формовочных паст дает возможность повысить прочность их коагуляционной структуры и одновременно с этим уменьшить подвижность коагуляционных связей в них. Причиной этих явлений является увеличение прочности единичного контакта частиц, осуществляемого через дисперсионную прослойку, со снижением влажности рассматриваемых формовочных паст за счет уменьшения межчастичных прослоек. Тем не менее, в связи с малой прочностью коагуляционной структуры ΔN , рассмотренные системы не пригодны к экструзии.

Таблица 8 – Показатели реологических свойств формовочных паст

Образец	Плотность ρ , г/см ³	Предельное напряжение сдвига, Па		Эффективная вязкость, Па·с		Прочность коагуляционной структуры ΔN , МВт/м ³	Индекс течения, n
		статическое $P_{стат}$	динамическое $P_{дин}$	наибольшая η_{max}	наименьшая η_{min}		
Формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита							
Ба–Ф ₁	1,22	-	-	-	-	-	-
Ба–Ф ₂	1,36	80	290	40	3	0,07	-
Ба–Ф ₃	1,70	250	590	75	4	0,32	-
Формовочные пасты на основе порошка гидроксида алюминия – байерита							
Ба–1,0ПВС	1,78	1010	2370	505	9	4,3	-
Ба–1,5ПВС	1,90	640	2000	320	7	3,1	-
Ба–2,7ПВС	1,93	420	1330	210	5	1,5	-
Ба–3,5ПВС	1,98	270	640	80	4	0,38	-
Формовочные пасты на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита							
Ба80–ПБ20	1,88	5330	9325	890	35	18,0	0,42
Ба80–ПБ20–1,5ПВС	1,84	3465	6395	345	25	11,0	0,44
Ба80–ПБ20–HNO ₃	1,83	1600	2930	90	20	4,9	0,72
Формовочные пасты на основе порошков псевдобемита и η -Al ₂ O ₃							
ПБ20– η 80	1,68	1760	2130	295	25	6,9	0,16
ПБ20– η 80–1,5ПВС	1,63	1040	1545	175	6	5,7	0,20
ПБ20– η 80–HNO ₃	1,60	585	1225	100	5	3,4	0,42

4.1.2 Формовочные пасты на основе порошка гидроксида алюминия – байерита

Поверхностно-активные вещества в составе формовочных паст могут играть роль пластификаторов, которые, смачивая поверхности твердых частиц, связывают их [176, 177].

Введение в состав формовочной пасты поливинилового спирта усиливает структурообразование, которое связано с формированием коллоидно-дисперсионной среды, образующейся в результате взаимодействия раствора поливинилового спирта с дисперсной фазой. Эта среда создает прослойки между частицами, что может улучшить формуемость паст [22, 49, 129, 178-185].

На рисунках 41, 42 и в таблице 8 представлены кривые течения и эффективной вязкости формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита с различным содержанием поливинилового спирта и результаты расчета показателей их реологических свойств, соответственно.

На основе приведенных результатов и наблюдений при экструдировании можно установить следующее:

- введение в состав формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита поливинилового спирта не влияет на характер их течения и могут быть отнесены к тиксотропным жидкостям, разжижающимся в процессе формования;

- прочность коагуляционной структуры ΔN и значения предельных статических напряжений $P_{стат}$ в ряду Ба–1,0ПВС → Ба–1,5ПВС → Ба–2,7ПВС → Ба–3,5ПВС уменьшаются, что подтверждается наблюдениями при экструдировании: для формовочной пасты Ба–1,0ПВС в начальный момент времени требуется больше всего усилий для продавливания через фильеру, чем для остальных формовочных паст;

- величины наибольшей эффективной вязкости η_{max} уменьшаются с ростом содержания поливинилового спирта в формовочных пастах, что указывает на

увеличение подвижности коагуляционных связей в коагуляционной структуре последних.

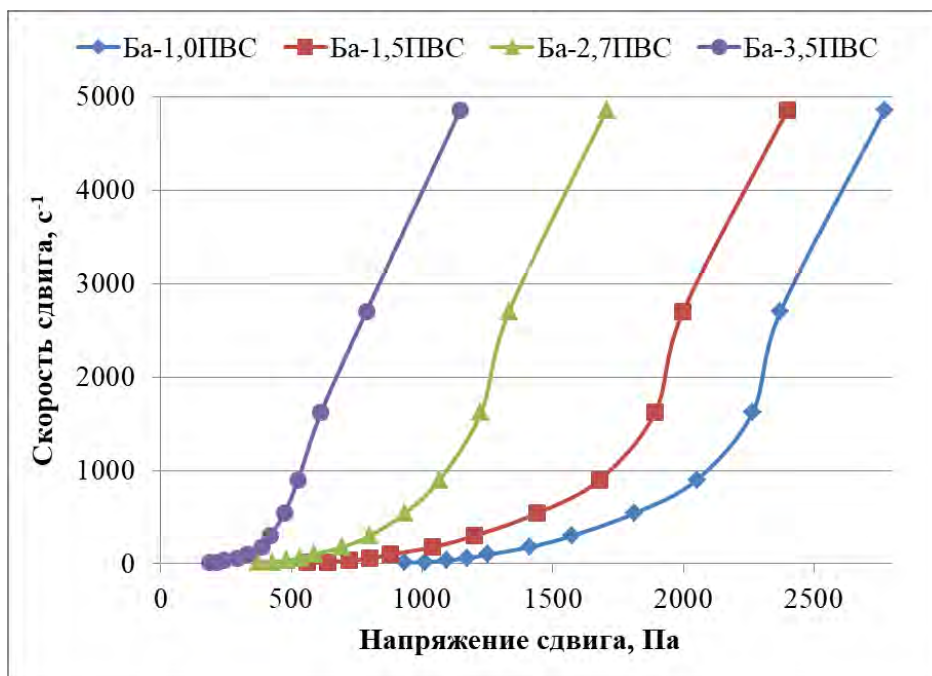


Рисунок 41 – Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошка байерита с различным содержанием ПВС

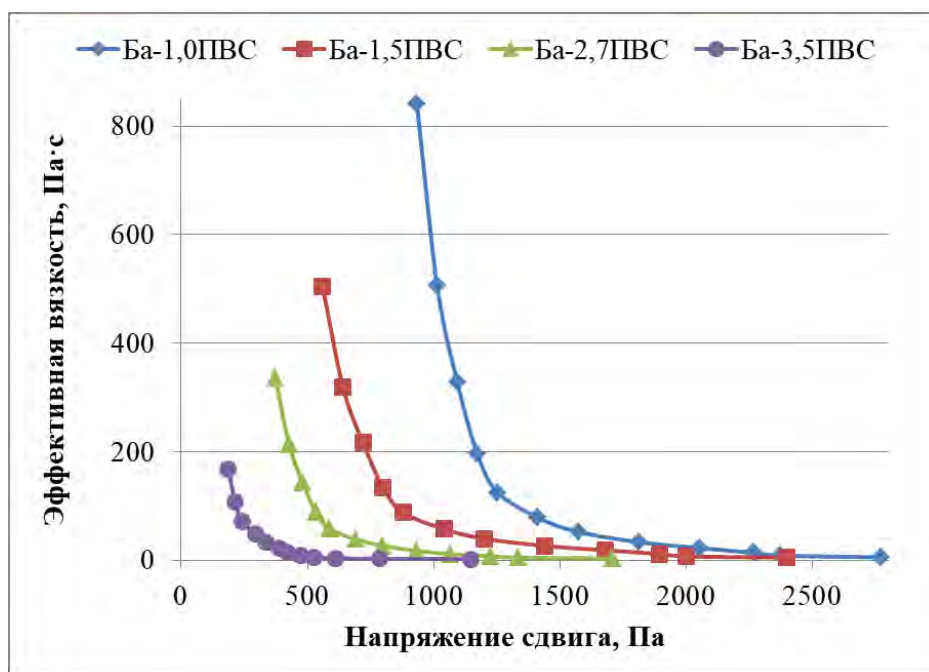


Рисунок 42 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошка байерита с различным содержанием ПВС

Таким образом, целесообразность применения поливинилового спирта для приготовления формовочных паст обусловлена низкой химической активностью порошков гидроксида алюминия – байерита по отношению к воде и невозможностью образования прочных коагуляционных связей. Установлено оптимальное количество поливинилового спирта, вводимого в формовочную пасту, получаемую из порошка байерита. Добавка в такие формовочные пасты поливинилового спирта до $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$ в пересчете на гидроксид алюминия повышает прочность их коагуляционной структуры по сравнению с таковыми на основе свежесозданного байерита за счет увеличения диапазона напряжений сдвига, отвечающих течению жидкости с неразрушенной структурой. Причиной наблюдаемого является увеличение как числа межчастичных контактов (ПВС препятствует их агрегированию), так и прочности единичного контакта частиц (осуществляемого через коллоидную прослойку оптимальной толщины между частицами). По-видимому, данное содержание поливинилового спирта в формовочной пасте отвечает полному обволакиванию им всей доступной поверхности твердой фазы, препятствующему выделению коллоидно-связанной воды из структуры байерита. Дальнейшее добавление в формовочные пасты поливинилового спирта способствует увеличению подвижности коагуляционных связей при увеличении толщины межчастичных прослоек.

4.1.3 Формовочные пасты из порошков синтезированных гидроксида или оксида алюминия и псевдобемита в качестве связующего

Осадки байерита, как уже сообщалось, плохо поддаются формовке и пептизации кислотой. Другая модификация гидроксида алюминия – псевдобемит, напротив, может использоваться в качестве связующего из-за образования на его основе хорошо формуемых пластических масс [186].

Введение пептизаторов в состав формовочных паст ведет к образованию коагуляционных связок, которые в процессе термообработки преобразуются в

конденсационно-кристаллизационные связи. Для получения экструдированных носителей катализаторов часто используют минеральные кислоты, в частности азотную [25, 187, 188].

В смеси байерита с псевдобемитом пептизации подвергается только псевдобемит. При взаимодействии азотной кислоты с псевдобемитом образуются основные соли алюминия, которые образуют коагуляционные связи между частицами твердой фазы [186, 189].

На рисунках 43, 44 и в таблице 8 представлены кривые течения и эффективной вязкости формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – псевдобемита и байерита в соотношении 80 : 20 и результаты расчета показателей их реологических свойств, соответственно.

Наблюдения при экструдировании показывают, что добавление в состав формовочных паст псевдобемита приводит к исчезновению тиксотропного течения и отсутствию разжижения формовочных паст. Это подтверждается изменением вида кривых течения и эффективной вязкости для этих формовочных паст по сравнению с таковыми из «чистого» байерита. Реологические кривые формовочных паст приобретают вид, характерный для псевдопластичного течения. Сравнивая по данным таблицы 8 формовочные пасты с добавлением псевдобемита (Ба80–ПБ20) и без него (Ба–Ф₃), можно заметить увеличение прочности коагуляционной структуры ΔN первых, что сопровождается ростом значения предельного статического напряжения сдвига $P_{стат}$. Это происходит за счет большей реакционной способности частиц псевдобемита, чем байерита, по отношению к воде. Наблюдаемые тенденции можно заметить и с формовочными пастами с добавлением поливинилового спирта (Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС). Применение поливинилового спирта и пептизатора – азотной кислоты для приготовления формовочных паст на основе порошков байерита и псевдобемита приводит к снижению прочности их коагуляционной структуры ΔN .

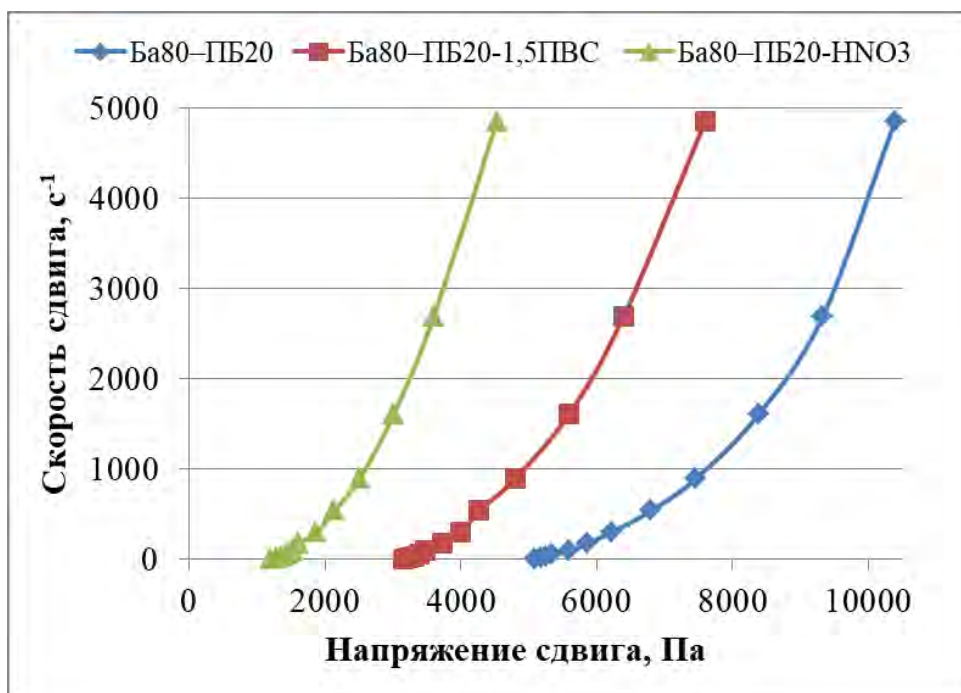


Рисунок 43 – Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошков байерита и псевдобемита в соотношении 80 : 20

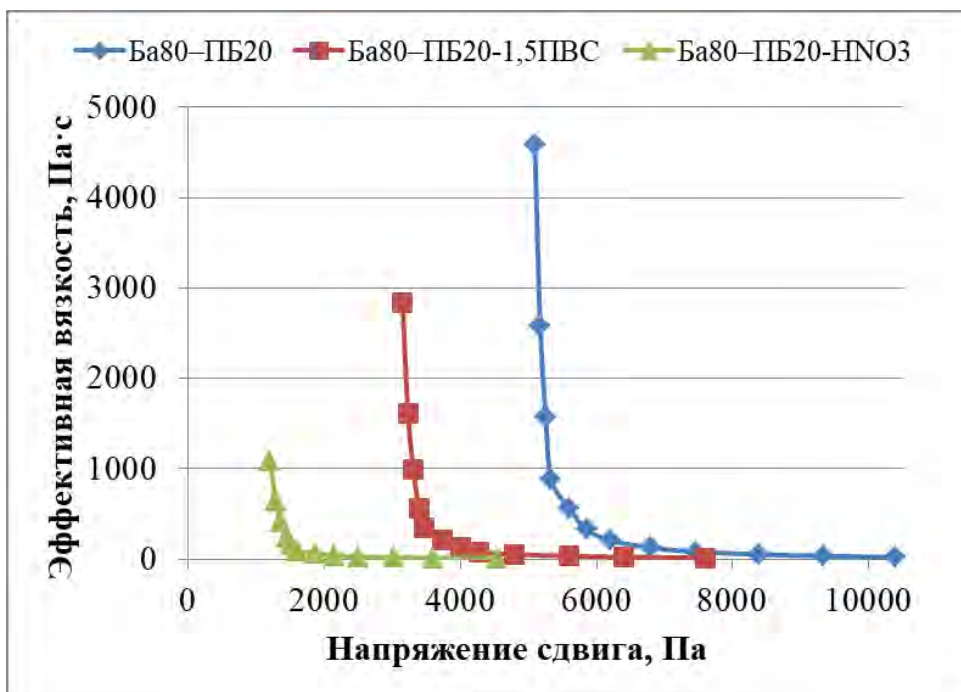


Рисунок 44 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошков байерита и псевдобемита в соотношении 80 : 20

На рисунках 45, 46 и в таблице 8 представлены кривые течения и эффективной вязкости формовочных паст на основе порошков гидроксида алюминия – псевдобемита и оксида алюминия – $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 80 : 20 и результаты расчета показателей их реологических свойств, соответственно.

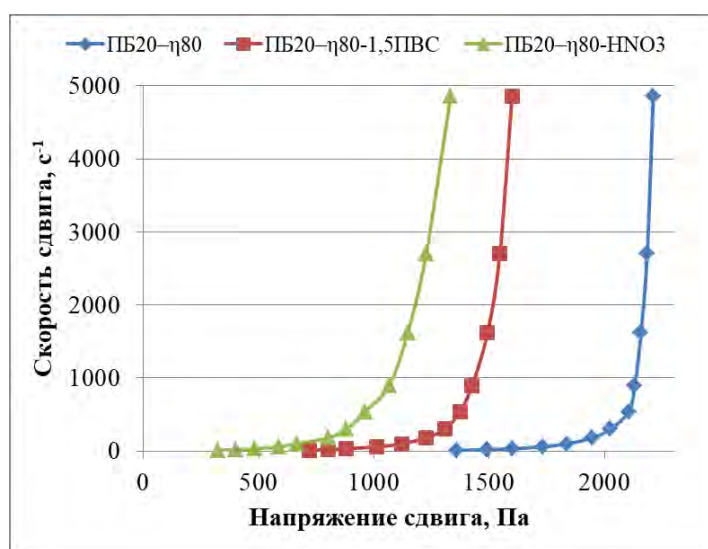


Рисунок 45 – Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 80 : 20

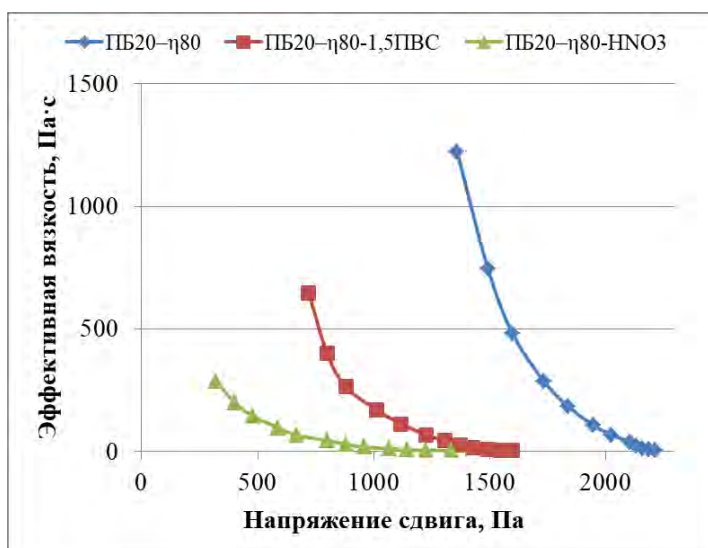


Рисунок 46 – Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для формовочных паст на основе порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 80 : 20

Замена в составе формовочных паст байерита на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению прочности их коагуляционной структуры ΔN , что сопровождается уменьшением значения предельного статического напряжения сдвига $P_{стат}$, независимо от содержания поливинилового спирта или азотной кислоты. Это может быть обусловлено уменьшением числа межчастичных контактов в связи с уменьшением дисперсности твердой фазы и реакционной способности оксида алюминия по отношению к воде. Применение поливинилового спирта и пептизатора – азотной кислоты для приготовления формовочных паст на основе порошков $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и псевдобемита, также как и в случае с байеритом, приводит к снижению прочности их коагуляционной структуры ΔN и значения предельного статического напряжения сдвига $P_{стат}$.

Итак, проанализировав все полученные данные о реологических свойствах формовочных паст, полученных разными способами, в комплексе, можно установить следующее:

1 Формовочные пасты на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита имеют тиксотропный характер течения и в процессе экструдирования разжижаются. Варьирование влажности таких формовочных паст позволяет регулировать прочность их коагуляционной структуры за счет изменения прочности единичного контакта частиц, осуществляемого через дисперсионную прослойку.

2 Добавление в формовочные пасты на основе порошка байерита в качестве пластификатора – поливинилового спирта не влияет на характер течения первых. Применение поливинилового спирта в количестве до $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$ в пересчете на гидроксид алюминия позволяет увеличить прочность коагуляционной структуры формовочных паст за счет расширения диапазона напряжений сдвига, отвечающих за течение паст с неразрушенной структурой, а также обволакивания поливиниловым спиртом всей доступной поверхности твердой фазы, препятствуя выделению коллоидно-связанной воды из структуры байерита и тем самым, уменьшая разжижаемость формовочных паст.

3 Добавление порошка псевдобемита в формовочные пасты на основе порошка байерита в количестве 20 %масс. в пересчете на оксид алюминия позволяет изменить характер течения формовочных паст на псевдопластичный, увеличивая при этом прочность их коагуляционной структуры из-за большей реакционной способности частиц псевдобемита, чем байерита, по отношению к воде и раствору пептизатора.

4 Изменение дисперсности применяемых порошков для приготовления формовочных паст заменой в их составе порошка байерита на порошок $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ведет к изменению прочности их коагуляционной структуры ввиду изменения числа межчастичных контактов и реакционной способности порошков к воде.

5 Применение азотной кислоты и поливинилового спирта при приготовлении формовочных паст, содержащих псевдобемит, приводит к уменьшению прочности коагуляционной структуры этих паст из-за увеличения подвижности коагуляционных связей.

4.2 Влияние условий приготовления гранулированного $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя на его кислотно-основные и структурно-прочностные свойства

Исследование кислотно-основных свойств поверхности носителей, экструдированных из формовочных паст на основе свежесажженного байерита, порошка байерита и смеси байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ показало, что независимо от соотношений гидроксидно-оксидных компонентов значение функции Гаммета (H_0) остается постоянным и равным 6,7. Использование в качестве связующего гидроксида алюминия – псевдобемита в составе формовочных паст ведет к снижению кислотности поверхности образцов носителей (H_0 возрастает до 7,2), что хорошо согласуется с литературными данными [190], согласно которым $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает более высокой кислотностью поверхности, чем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В таблице 9 представлен спектр структурно-прочностных свойств гранулированных носителей, полученных из формовочных паст различного состава.

Понижение влажности формовочных паст на основе свежесозданного гидроксида алюминия – байерита способствует снижению объема макропор в экструдатах, при этом объем сорбирующих пор (мезопор) остается неизменным. Это можно объяснить уплотнением формовочных паст по мере уменьшения их влажности, что приводит к увеличению прочности на раздавливание и снижению удельной поверхности и суммарного объема пор носителей.

Введение в качестве пластификатора – поливинилового спирта в состав формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита приводит к росту удельной поверхности гранулированных носителей. Рост содержания поливинилового спирта в формовочных пастах ведет к увеличению суммарного объема пор в экструдатах за счет уменьшения объема сорбирующих пор и увеличения значения объема макропор. Существует оптимальное количество поливинилового спирта, равное $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$ в пересчете на гидроксид алюминия, вводимого в формовочную пасту. Это количество, как было отмечено в п. 4.1.2, обеспечивает максимальную степень обволакивания поливиниловым спиртом всей доступной поверхности твердой фазы, что приводит к получению гранулированных носителей с максимальной удельной поверхностью ($365 \text{ м}^2/\text{г}$) и прочностью на раздавливание ($2,0 \text{ МПа}$).

С увеличением содержания поливинилового спирта в формовочных пастах выше $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$ в пересчете на гидроксид алюминия наблюдается уменьшение объема сорбирующих пор (до $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$) и рост объема макропор (до $0,41 \text{ см}^3/\text{г}$), что ведет к снижению значений прочности на раздавливание (до $1,7 \text{ МПа}$). Малое содержание поливинилового спирта в формовочных пастах недостаточно для «склеивания» твердой фазы и ведет к образованию экструдатов с малым суммарным объемом пор и прочностью на раздавливание.

Таблица 9 – Структурно-прочностные характеристики гранулированных носителей, полученных из формовочных паст различного состава

Образцы носителя	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ}	W_s	$V_{макро}$	P_{\circ}	P_{\square}	Δ , г/см ³
		см ³ /г			МПа		
Носители из формовочных паст на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита							
Ба–Ф ₁	305	0,76	0,30	0,46	0,7	1,5	0,54
Ба–Ф ₂	260	0,73	0,30	0,43	1,0	2,0	0,56
Ба–Ф ₃	230	0,65	0,30	0,35	1,2	2,4	0,60
Носители из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита							
Ба–1,0ПВС	305	0,55	0,33	0,22	0,3	0,5	0,69
Ба–1,5ПВС	365	0,62	0,37	0,25	0,9	2,0	0,62
Ба–2,7ПВС	260	0,65	0,31	0,34	0,8	1,9	0,60
Ба–3,5ПВС	240	0,66	0,25	0,41	0,5	1,7	0,59
Носители из формовочных паст на основе порошков байерита и η -Al ₂ O ₃							
Ба80– η 20–1,5ПВС	310	0,69	0,35	0,34	0,8	1,9	0,57
Ба60– η 40–1,5ПВС	285	0,72	0,33	0,39	0,7	1,8	0,56
Ба40– η 60–1,5ПВС	270	0,73	0,32	0,41	0,6	1,7	0,56
Ба20– η 80–1,5ПВС	250	0,75	0,29	0,46	0,4	1,6	0,55
Носители из формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита							
Ба80–ПБ20	300	0,60	0,33	0,27	5,2	7,8	0,63
Ба80–ПБ20–1,5ПВС	335	0,65	0,36	0,29	4,2	6,6	0,60
Ба80–ПБ20–HNO ₃	255	0,57	0,30	0,27	9,1	13,6	0,65
Носители из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и η -Al ₂ O ₃							
ПБ20– η 80	250	0,80	0,29	0,51	4,9	7,2	0,50
ПБ20– η 80–1,5ПВС	270	0,83	0,28	0,55	2,5	3,4	0,48
ПБ20– η 80–HNO ₃	230	0,79	0,28	0,51	8,8	13,4	0,52

Введение в качестве инертной добавки – порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в состав формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита приводит к следующим изменениям текстурных характеристик гранул носителей. С увеличением содержания $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочных пастах наблюдается снижение удельной поверхности (от 310 до 250 м²/г), прочности на раздавливание (от 1,9 до 1,6 МПа) и увеличению суммарного объема пор (от 0,69 до 0,75 см³/г). Такие тенденции могут быть объяснены суммарным влиянием на вторичную пористую структуру и прочность гранул следующих изменений, которые протекают при взаимной упаковке частиц в пастах и гранулах и формировании межчастичных контактов, обеспечивающих прочность пористого тела. С ростом содержания $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочных пастах снижается доля более мелких частиц байерита, то есть уменьшается число единичных контактов на единицу контактного сечения, а также доля реакционноспособных частиц (гидроксид по сравнению с оксидом), то есть уменьшается число контактов более высокой силы. Это в совокупности способствует уменьшению прочности на раздавливание и увеличению суммарного объема пор за счет роста значений объема макропор экструдатов.

Применение в качестве алюмогидроксидного связующего – псевдобемита при приготовлении формовочных паст на основе порошков гидроксида алюминия – байерита или оксида алюминия – $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить механически высокопрочные гранулы носителей. Экструдаты, полученные из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и оксида алюминия, имеют более высокие значения суммарного объема пор по сравнению с таковыми из формовочных паст на основе порошков байерита и псевдобемита за счет развития объема макропор и незначительного снижения объема сорбирующих пор. Полученные результаты объясняют более высокую удельную поверхность носителей из формовочных паст на основе байерита и псевдобемита.

Добавление поливинилового спирта в формовочные пасты как на основе порошков байерита и псевдобемита, так и на основе порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет увеличить удельную поверхность и суммарный объем пор

носителей. Наблюдаемое является следствием незначительного роста как объема сорбирующих пор, так и объема макропор.

При использовании в качестве пептизатора – азотной кислоты в составе рассматриваемых формовочных паст достигается более плотная упаковка частиц в них, что сопровождается снижением объема макропор; механическая прочность образцов носителей на раздавливание увеличивается почти вдвое.

Таким образом, на основании полученных результатов можно установить, что изменение влажности формовочных паст, применение порошков η - Al_2O_3 и псевдобемита с целью изменения свойств дисперсной фазы, добавка поливинилового спирта и азотной кислоты для изменения свойств дисперсионной среды при приготовлении формовочных паст позволяют регулировать не только их реологические свойства, но и пористую структуру получаемых из них экструдатов.

4.3 Исследование распределения объема пор по их размерам на основании анализа изотерм адсорбции-десорбции азота гранулированных носителей

Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для синтезированных образцов носителей, представленные на рисунках 47 – 51, позволяют оценить влияние состава формовочной пасты на параметры пористой структуры. Регулирование состава формовочных паст изменением их влажности, введением пластификатора – поливинилового спирта, порошков η - Al_2O_3 и псевдобемита, а также пептизатора – азотной кислоты не приводит к изменению типа изотерм.

Все изотермы синтезированных образцов носителей при некотором количественном различии в величинах адсорбции, достигаемых при определенных значениях P/P_0 , имеют одинаковую форму. Адсорбционные ветви этих изотерм по классификации Брануэра могут быть отнесены к IV типу, что является характерным для мезопористых систем [26, 191]. Однако, типы гистерезисных петель на изотермах в области выраженной капиллярной

конденсации при $P/P_0 \geq 0,40$ отличаются друг от друга. Это может быть объяснено различием геометрических характеристик пор данных образцов.

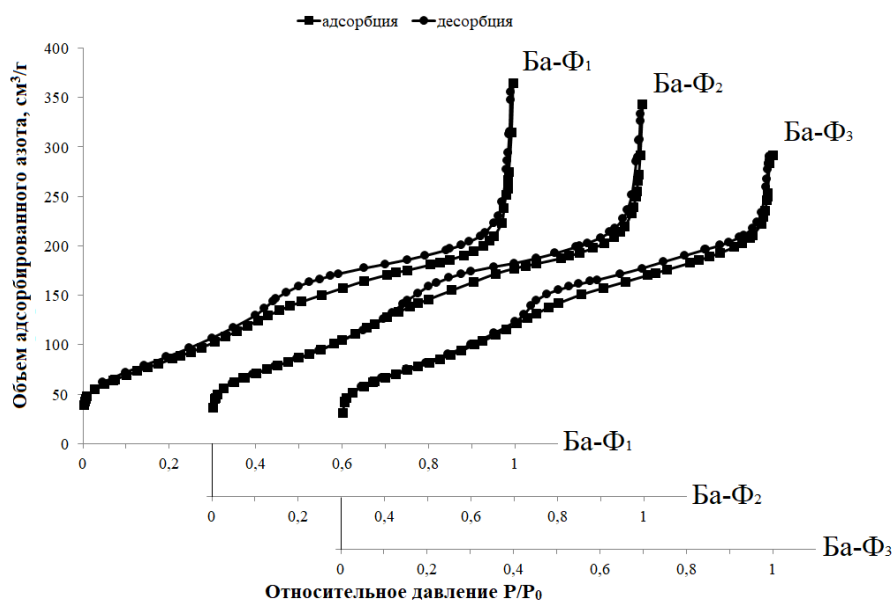


Рисунок 47 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцов носителей из формовочных паст на основе свежееосажденного гидроксида алюминия – байерита

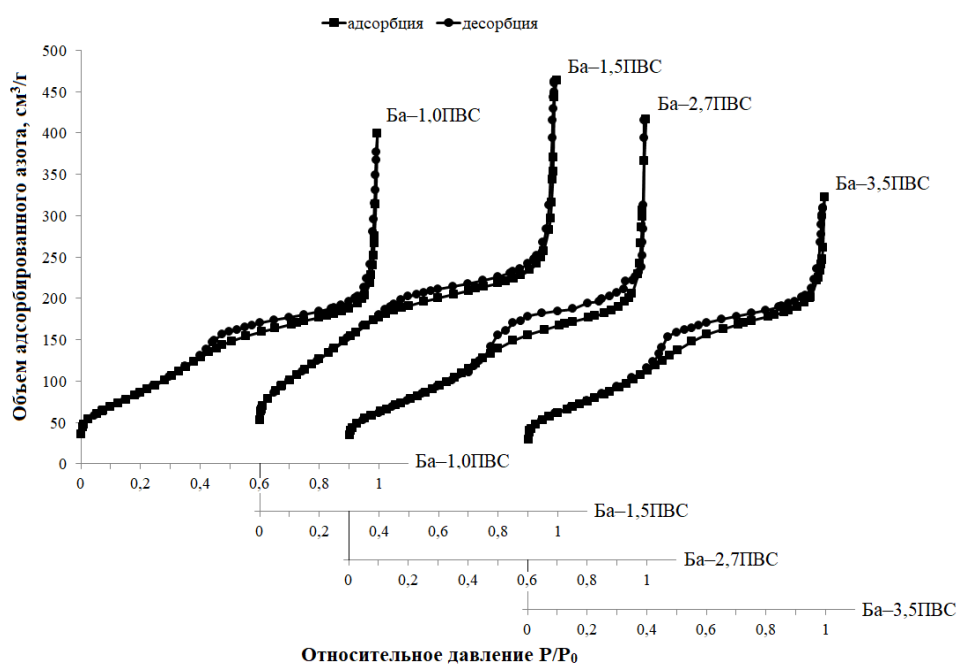


Рисунок 48 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцов носителей из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита

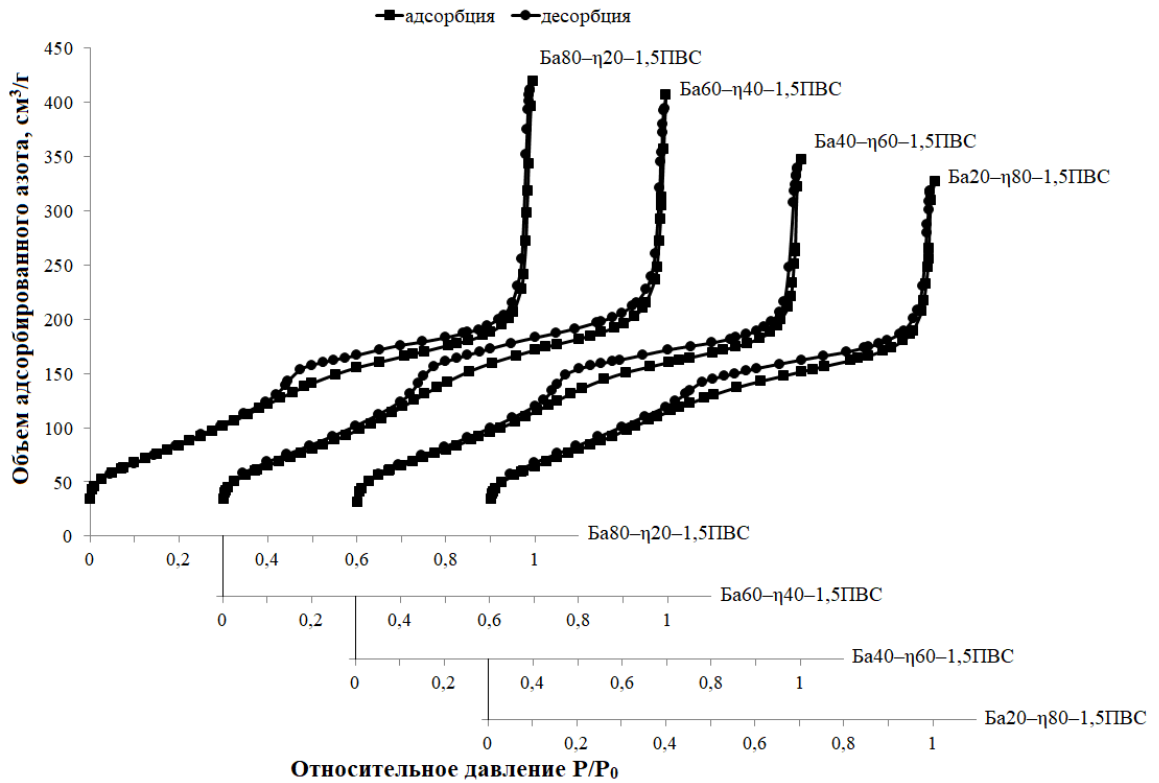


Рисунок 49 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцов носителей из формовочных паст на основе порошков байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

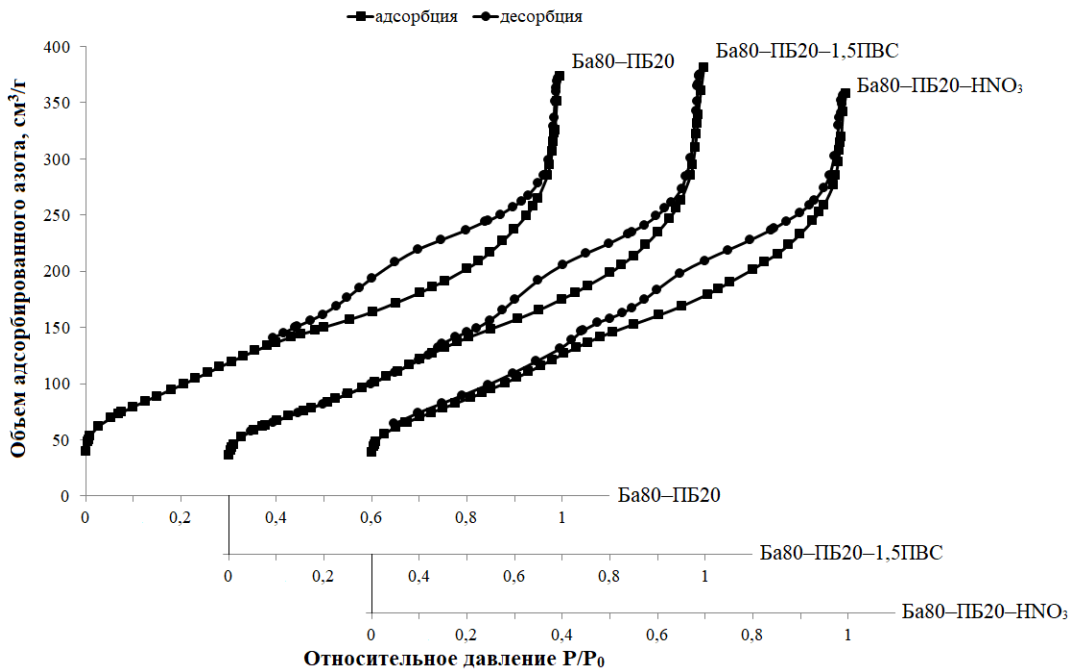


Рисунок 50 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцов носителей из формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита

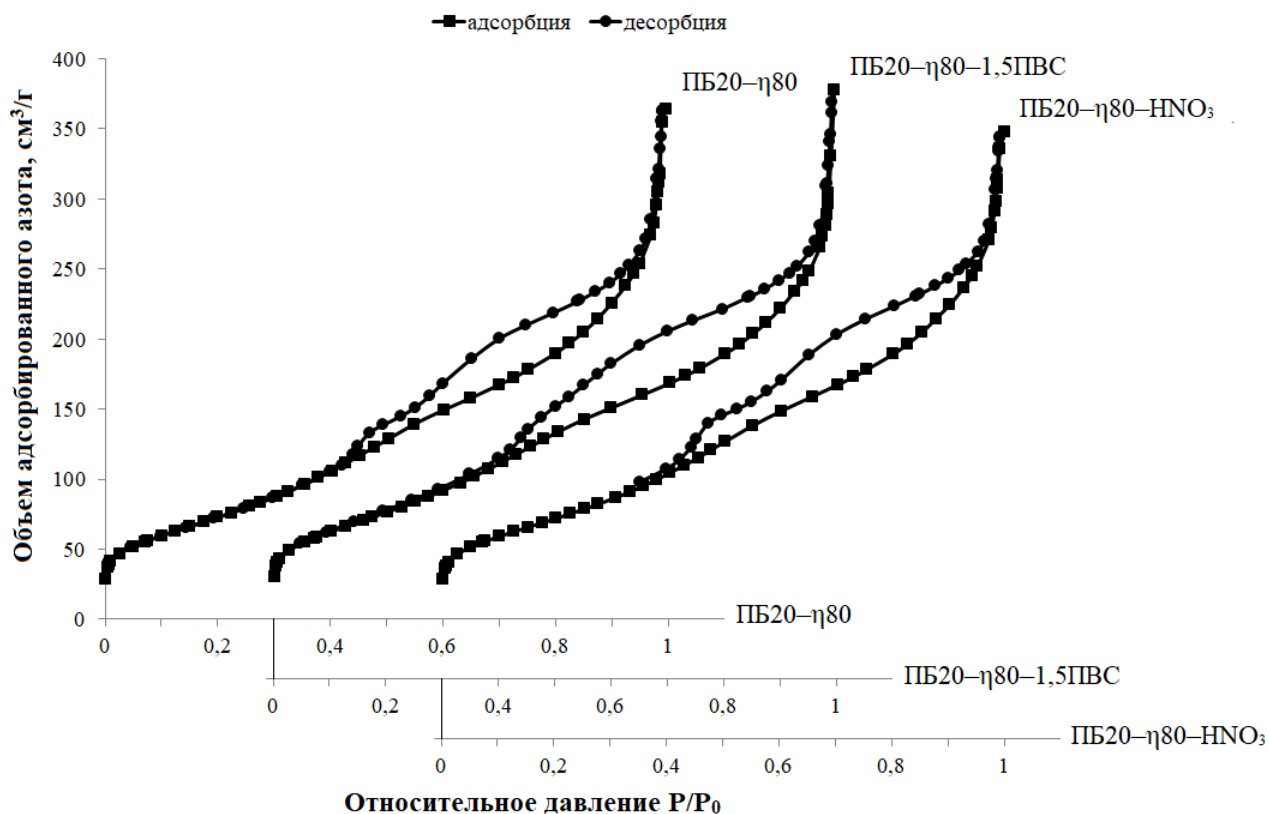


Рисунок 51 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К образцов носителей из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Гистерезисные петли на изотермах адсорбции образцов носителей из формовочных паст без добавления псевдобемита (рисунки 47 – 49) по классификации ИЮПАК отнесены к типу H4 и свидетельствует о щелевидной микропористости. Введение в состав формовочных паст алюмогидроксидного связующего – псевдобемита (рисунки 50, 51) приводит к появлению гистерезисных петель, характерных для изотерм адсорбции типа H3, наблюдаемых, как правило, при наличии щелевидных пор с почти плоскопараллельными стенками. Сопоставление изотерм адсорбции образцов, приготовленных из формовочных паст с применением и без псевдобемита, свидетельствуют об изменениях морфологии полученных алюмооксидных носителей.

Текстурные характеристики и распределение объема пор по размерам, вычисленные с применением метода DFT (теории функционала плотности), по

данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота приведены в таблицах 10, 11 и согласуются с результатами определения структурно-прочностных характеристик (таблица 9).

Таблица 10 – Сводные данные о пористой структуре синтезированных носителей, исследованных методом азотной порометрии при 77 К

Образцы носителей	Определяемый параметр		
	Площадь поверхности, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Носители из формовочных паст на основе свежееосажденного гидроксида алюминия – байерита			
Ба–Ф ₁	265	0,41	4,57
Ба–Ф ₂	255	0,39	4,09
Ба–Ф ₃	240	0,37	3,93
Носители из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита			
Ба–1,0ПВС	255	0,37	3,54
Ба–1,5ПВС	380	0,40	3,78
Ба–2,7ПВС	245	0,45	4,17
Ба–3,5ПВС	225	0,53	4,57
Носители из формовочных паст на основе порошков байерита и η-Al ₂ O ₃			
Ба80–η20–1,5ПВС	270	0,43	3,93
Ба60–η40–1,5ПВС	240	0,46	4,09
Ба40–η60–1,5ПВС	230	0,48	4,53
Ба20–η80–1,5ПВС	230	0,54	4,57
Носители из формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита			
Ба80–ПБ20	255	0,46	3,93
Ба80–ПБ20–1,5ПВС	300	0,47	4,09
Ба80–ПБ20–HNO ₃	250	0,45	3,54
Носители из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и η-Al ₂ O ₃			
ПБ20–η80	225	0,49	4,73
ПБ20–η80–1,5ПВС	230	0,50	4,73
ПБ20–η80–HNO ₃	225	0,47	4,57

Согласно представленным в таблице 11 результатам все образцы носителей обладают широким полимодальным распределением пор по размерам.

Таблица 11 – Распределение объема пор синтезированных носителей по размерам

Образец носителя	Характеристика	Диапазон размера пор, нм		
		3-10	10-50	50-80
Носители из формовочных паст на основе свежесожденного гидроксида алюминия – байерита				
Ба-Ф ₁	d_{\max} , нм	4,7	46,0	77,7
	Объем пор, см ³ /г	0,05	0,12	0,24
	Объемная доля пор, %	12	29	59
Ба-Ф ₂	d_{\max} , нм	4,4	38,8	75,5
	Объем пор, см ³ /г	0,06	0,11	0,22
	Объемная доля пор, %	15	29	56
Ба-Ф ₃	d_{\max} , нм	3,7	30,5	67,2
	Объем пор, см ³ /г	0,06	0,11	0,20
	Объемная доля пор, %	17	29	54
Носители из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита				
Ба-1,0ПВС	d_{\max} , нм	3,5	29,4	67,2
	Объем пор, см ³ /г	0,07	0,15	0,15
	Объемная доля пор, %	18	41	41
Ба-1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,1	30,5	69,2
	Объем пор, см ³ /г	0,13	0,11	0,16
	Объемная доля пор, %	32,5	27,5	40
Ба-2,7ПВС	d_{\max} , нм	4,2	31,5	75,5
	Объем пор, см ³ /г	0,11	0,11	0,23
	Объемная доля пор, %	24,5	24,5	51
Ба-3,5ПВС	d_{\max} , нм	4,6	31,5	77,7
	Объем пор, см ³ /г	0,09	0,11	0,33
	Объемная доля пор, %	17	21	62
Носители из формовочных паст на основе порошков байерита и η -Al ₂ O ₃				
Ба80- η 20-1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,3	30,5	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,11	0,11	0,21
	Объемная доля пор, %	25	26	49
Ба60- η 40-1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,4	30,5	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,09	0,12	0,25
	Объемная доля пор, %	20	26	54
Ба40- η 60-1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,6	31,5	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,08	0,13	0,27
	Объемная доля пор, %	18	26	56
Ба20- η 80-1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,6	31,5	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,07	0,14	0,33
	Объемная доля пор, %	13	26	61

Продолжение таблицы 11

Образец носителя	Характеристика	Диапазон размера пор, нм				
		3-10		10-50		50-80
Носители из формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита						
Ба80–ПБ20	d_{\max} , нм	4,1	6,3	27,4	49,1	69,2
	Объем пор, см ³ /г	0,11		0,14		0,21
	Объемная доля пор, %	24		30		46
Ба80–ПБ20–1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,3	6,3	27,4	52,4	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,12		0,13		0,22
	Объемная доля пор, %	26		27		47
Ба80–ПБ20–HNO ₃	d_{\max} , нм	3,9	6,3	27,4	46,0	69,2
	Объем пор, см ³ /г	0,10		0,15		0,20
	Объемная доля пор, %	22		33		45
Носители из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и η -Al ₂ O ₃						
ПБ20– η 80	d_{\max} , нм	4,6		27,4	49,1	71,3
	Объем пор, см ³ /г	0,05		0,13		0,31
	Объемная доля пор, %	11		25		64
ПБ20– η 80–1,5ПВС	d_{\max} , нм	4,9		27,4	52,4	75,5
	Объем пор, см ³ /г	0,06		0,11		0,33
	Объемная доля пор, %	11		23		66
ПБ20– η 80–HNO ₃	d_{\max} , нм	4,4		27,4	46,0	69,2
	Объем пор, см ³ /г	0,04		0,13		0,30
	Объемная доля пор, %	10		27		63

Уменьшение влажности формовочных паст на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита способствует смещению значений преобладающего размера пор d_{\max} в носителях в сторону меньших размеров во всех рассматриваемых диапазонах. При этом наблюдается снижение объема пор диаметром 50 – 80 нм, а объем пор диаметром 10 – 50 нм остается практически неизменным. Эти изменения в совокупности приводят к уменьшению площади поверхности, суммарного объема пор и среднего диаметра пор в экструдатах. Все это, как уже говорилось выше, является следствием уплотнения формовочных паст по мере уменьшения влажности.

В носителях, полученных из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита с введением в качестве пластификатора – поливинилового спирта в количестве более $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$, наблюдается

смещение значений преобладающего размера пор d_{\max} по сравнению с экструдатами Ба-Ф₃ в сторону больших размеров во всех рассматриваемых диапазонах. При этом с ростом содержания поливинилового спирта в формовочных пастах наблюдается снижение объема доли пор диаметром 3 – 10 нм и увеличение объема пор диаметром 50 – 80 нм. Эти изменения в совокупности обуславливают снижение площади поверхности, увеличение суммарного объема пор и среднего диаметра пор экструдатов.

В экструдатах, полученных из формовочных паст на основе порошков байерита и η -Al₂O₃, увеличение доли байерита в формовочной пасте приводит к смещению в первых преобладающего размера пор d_{\max} диаметром 3 – 10 нм в область меньших размеров (от 4,6 до 4,3 нм) и увеличению их объема. Изменение этих показателей сопровождается возрастанием площади поверхности образцов носителей. Одновременно с этим в носителях с ростом доли η -Al₂O₃ в формовочной пасте увеличивается объем пор диаметром 50 – 80 нм, что объясняет рост их суммарного объема пор.

Применение в качестве алюмогидроксидного связующего – псевдобемита при приготовлении формовочных паст на основе порошков гидроксида алюминия – байерита способствует перераспределению пор в носителях диаметром 3 – 10 нм и 10 – 50 нм: в этих диапазонах наблюдается по два преобладающих размера пор d_{\max} .

Изменение дисперсности применяемых порошков для приготовления формовочных паст на основе псевдобемита заменой в их составе порошка байерита на порошок η -Al₂O₃ приводит к смещению в носителях преобладающего размера пор d_{\max} диаметром 3 – 10 и 50 – 80 нм в область больших значений, уменьшению объема пор диаметром 3 – 10 нм и увеличению объема пор диаметром 50 – 80 нм.

Добавление поливинилового спирта в формовочные пасты как на основе порошков байерита и псевдобемита так и на основе порошков псевдобемита и оксида алюминия позволяет увеличить суммарный объем пор носителей за счет

смещения в последних преобладающего размера пор d_{\max} во всех рассматриваемых диапазонах в область больших значений, а также их удельную поверхность за счет роста в них объема пор диаметром 3 – 10 нм.

Введение азотной кислоты в состав формовочных паст как на основе порошков байерита и псевдобемита, так и на основе порошков псевдобемита и оксида алюминия ведет к смещению в экструдатах преобладающего размера пор d_{\max} в меньшую сторону во всех рассматриваемых диапазонах, что объясняет незначительное снижение их суммарного объема пор.

Таким образом, на основании полученных результатов определения структурно-прочностных свойств и распределения объема пор по размерам установлено следующее:

1 Уменьшение влажности формовочных паст на основе свежесажженного гидроксида алюминия – байерита приводит к снижению удельной поверхности и суммарного объема пор носителей, а также росту их прочности на раздавливание. Это происходит за счет уплотнения формовочных паст, вследствие чего увеличивается доля мезопор и уменьшается доля макропор.

2 Добавление в формовочные пасты на основе порошка байерита в качестве пластификатора – поливинилового спирта в количестве $(1,5 \pm 0,1) \% \text{масс.}$ в пересчете на гидроксид алюминия достаточно для получения носителей с высокой удельной поверхностью, объемом сорбирующих пор и прочностью на раздавливание. Увеличение количества поливинилового спирта в формовочных пастах способствует снижению доли мелких мезопор и развитию макропор в носителях, вследствие чего снижается их удельная поверхность и прочность на раздавливание.

3 Введение в состав формовочных паст на основе порошка байерита оксида алюминия ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), полученного в результате термообработки этого же байерита, приводит к понижению прочности носителей на раздавливание по сравнению с таковыми из «чистого» байерита из-за уменьшения числа межчастичных контактов и их силы. Рост содержания $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в формовочной

пасте ведет к снижению доли мелких мезопор и увеличению доли макропор в носителях, что в итоге приводит к уменьшению их удельной поверхности и росту суммарного объема пор.

4 Применение порошка псевдобемита в качестве алюмогидроксидного связующего в формовочных пастах как на основе порошка байерита, так и на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве 20 %масс. в пересчете на оксид алюминия позволяет изменить геометрические характеристики пор в носителях и увеличить их прочность на раздавливание.

5 Добавление поливинилового спирта в формовочные пасты как на основе смесей порошков байерита и псевдобемита, так и порошков $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и псевдобемита, способствует небольшому развитию объема мелких мезопор в носителях.

6 Применение в качестве пептизатора – азотной кислоты в составе формовочных паст как на основе смесей порошков байерита и псевдобемита, так и порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к более плотной упаковке частиц в них и позволяет увеличить механическую прочность образцов носителей на раздавливание почти вдвое.

4.4 Исследование гранулированных носителей в процессе изомеризации *n*-бутана

В таблице 12 приведены результаты испытаний образцов носителей в тестовой реакции низкотемпературной изомеризации *n*-бутана.

Образец сравнения $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol) получен из импортного порошка гидроксида алюминия байеритной структуры Pural BT производства Sasol Germany GmbH (Германия). Образец $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ («НПФ «ОЛКАТ») получен из опытно-промышленного образца байерита, произведенного по «алюминатной» технологии (нейтрализацией алюмината натрия азотной кислотой). Образцы

представляют собой экструдаты в форме черенков с диаметром $(3,0 \pm 0,1)$ мм и содержат 85 %масс. и 64 %масс. $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

Таблица 12 – Результаты каталитических испытаний образцов носителей в реакции низкотемпературной изомеризации *n*-бутана

Образец носителя	Глубина изомеризации, %	Степень конверсии <i>n</i> -бутана, %	Селективность, %
Носители из формовочных паст на основе свежеосажденного гидроксида алюминия – байерита			
Ба–Ф ₁	27,9	25,0	95,3
Ба–Ф ₂	28,0	25,2	95,6
Ба–Ф ₃	28,0	25,1	95,8
Носители из формовочных паст на основе порошка гидроксида алюминия – байерита			
Ба–1,0ПВС	29,0	26,1	96,1
Ба–1,5ПВС	29,4	30,4	96,4
Ба–2,7ПВС	26,9	28,7	95,4
Ба–3,5ПВС	24,6	28,4	95,1
Носители из формовочных паст на основе порошков байерита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$			
Ба80– η 20–1,5ПВС	27,4	28,5	95,5
Ба60– η 40–1,5ПВС	26,3	28,4	95,4
Ба40– η 60–1,5ПВС	24,8	27,7	95,3
Ба20– η 80–1,5ПВС	24,5	26,2	95,4
Носители из формовочных паст на основе порошков гидроксидов алюминия – байерита и псевдобемита			
Ба80–ПБ20	23,0	22,1	94,7
Ба80–ПБ20–1,5ПВС	23,9	23,0	94,9
Ба80–ПБ20–HNO ₃	21,2	21,6	94,3
Носители из формовочных паст на основе порошков псевдобемита и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$			
ПБ20– η 80	18,6	18,8	94,7
ПБ20– η 80–1,5ПВС	20,5	21,2	94,7
ПБ20– η 80–HNO ₃	17,0	17,5	94,2
Образцы сравнения			
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sasol)	27,9	28,6	94,3
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ («НПФ «ОЛКАТ»)	23,8	24,3	95,0

Результаты, приведенные в таблице 12, позволяют сделать заключение, что все образцы хлорированных носителей обеспечивают достаточно высокую и сопоставимую селективность с эталонными образцами и перспективны при получении катализаторов низкотемпературной изомеризации углеводородов. Однако, отмечено, что степень конверсии и глубина изомеризации *n*-бутана зависят от фазового состава и текстурных характеристик носителей.

Носители, полученные из формовочных паст, содержащих 20 %масс. псевдобемита, имеют более низкую изомеризующую активность по сравнению с таковыми, полученными из формовочных паст без добавления псевдобемита. Это связано с тем, что γ - Al_2O_3 , образующийся при термообработке псевдобемита, имеет более низкую кислотность поверхности по сравнению с η - Al_2O_3 .

Сопоставление результатов, приведенных в таблицах 9, 11 и 12, свидетельствует о падении изомеризующей активности носителей при снижении их удельной поверхности. Наряду с этим отмечено, что уменьшение в носителях объема пор диаметром 3 – 10 нм также ведет к падению их изомеризующей активности. При этом активность носителей с близкими объемами таких пор, но с различными величинами удельной поверхности, осталась неизменной.

Таким образом, ввиду высокой удельной поверхности ($365 \text{ м}^2/\text{г}$) при одновременно высоком значении объемной доли пор с диаметром 3 – 10 нм (32,5 %) и высокой изомеризующей активности в качестве носителя катализаторов процесса изомеризации углеводородов рекомендуется использовать образец Ба–1,5ПВС, принципиальная технологическая схема получения которого представлена на рисунке 52.

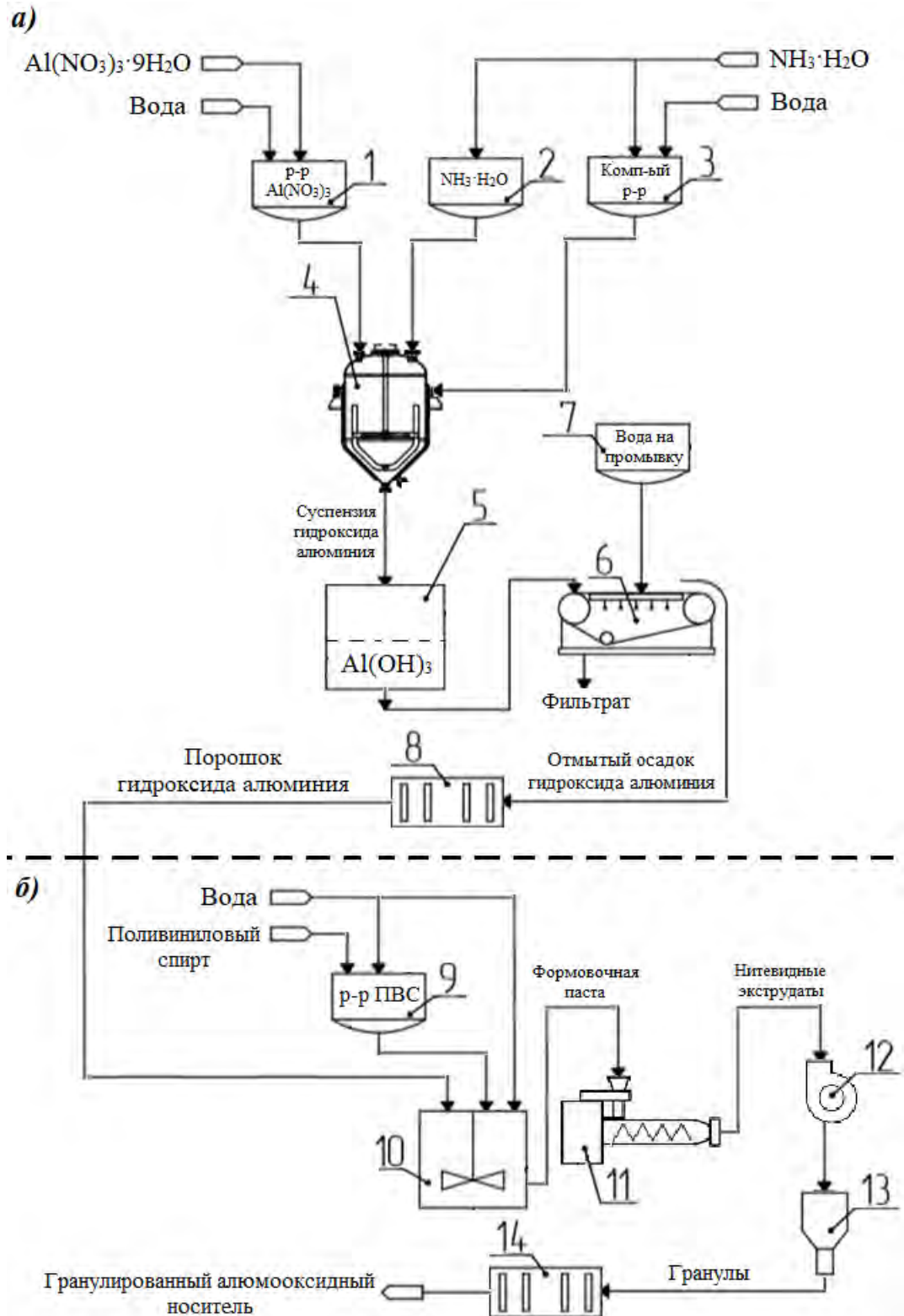
4.5 Принципиальная технологическая схема получения гранулированного алюмооксидного носителя и оценка эффективности разработанной технологии

Представленная на рисунке 52 принципиальная схема получения гранулированного η - Al_2O_3 -носителя для процесса низкотемпературной изомеризации углеводов состоит из двух участков: осаждения и формования. Конечным продуктом на участке осаждения является порошок гидроксида алюминия, из которого на участке формования получают гранулированный алюмооксидный носитель.

В качестве исходного сырья предлагается использовать 9-водный азотнокислый алюминий и раствор аммиака. Водные растворы нитрата алюминия и аммиака одновременно подаются в реактор с мешалкой (позиция 4), содержащий компенсаторный аммиачный раствор. По окончании слива растворов суспензия гидроксида алюминия выдерживается в отстойнике (позиция 5).

После окончания процесса старения осадок фильтруется на установке фильтрации, представляющей собой ленточный фильтр (позиция 6), где происходит разделение маточного раствора и осадка, представляющего собой гидроксид алюминия. Промывка производится с помощью подачи воды из емкости (позиция 7). Остающийся на фильтре осадок подвергается сушке в электрическом сушильном шкафу (позиция 8).

Из полученного на участке осаждения порошка гидроксида алюминия готовится формовочная паста в лопастном смесителе (позиция 10) с введением раствора поливинилового спирта и воды. Полученная паста формуется на шнековом аппарате-грануляторе (позиция 11). Далее экструдаты в виде нитей подсушиваются в осушителе с продувкой воздухом (позиция 12) и дробятся с отсевом мелочи и пыли с помощью специального устройства (позиция 13) до образования гранул необходимого размера, которые подвергаются термообработке в муфельной печи (позиция 14).



а – участок осаждения (1, 2, 3 – емкости с исходными растворами; 4 – реактор осаждения; 5 – отстойник; 6 – ленточный фильтр; 7 – емкость с водой; 8 – сушильный электрошкаф); б – участок формования (9 – емкость с раствором ПВС, 10 – лопастной смеситель, 11 – шнековый аппарат-гранулятор, 12 – осушитель с продувкой воздухом, 13 – устройство для дробления и отсева гранул, 14 – муфельная печь)

Рисунок 52 – Принципиальная технологическая схема получения гранулированного алюмооксидного носителя

Условия проведения операций технологического процесса приготовления η - Al_2O_3 -носителя и контролируемые параметры приведены в «Технологической инструкции на процесс изготовления алюмооксидных носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС» (Приложение Б).

Для расчёта затрат на сырьевые ресурсы для производства гранулированного алюмооксидного носителя принимается предположительная производительность цеха в 200 т/год (таблица 13).

Таблица 13 – Расчёт затрат на основные сырьевые ресурсы для производства гранулированного алюмооксидного носителя

Наименование операции	Потребляемый материал	Расход материала, кг/ч	Стоимость, руб/кг	Затраты, руб/ч
Осаждение	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	184	250	46 000
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	618	80	49 440
	H_2O	399	0,006	2,4
Фильтрация и промывка	H_2O	1240	0,006	7,4
Приготовление формовочной пасты	H_2O	31	0,006	0,2
	ПВС	0,58	350	203
Итого, руб/ч				95 490

В таблице 14 приведены затраты на оплату труда персонала, который требуется для работы цеха.

Расчёт себестоимости гранулированного алюмооксидного носителя приведен в таблице 15.

Расчёт отпускной цены гранулированного алюмооксидного носителя, учитывающий опытно-конструкторские разработки, административные расходы и маркетинговые расходы, приведен в таблице 16.

Таблица 14 – Затраты на оплату труда персонала цеха производства гранулированного алюмооксидного носителя

Наименование	Количество, чел	Средняя зар.плата, руб/месяц	Затраты, руб/ч
Управление и администрация	2	40 000	119
Основной персонал	12	30 000	536
Вспомогательный персонал	6	25 000	223
Итого, руб/ч			878

Таблица 15 – Расчёт себестоимости гранулированного алюмооксидного носителя

Затраты на основные сырьевые ресурсы, руб/ч	95 490
Затраты на вспомогательные ресурсы, руб/ч (5% от затрат на основное сырье)	4 775
Затраты на оплату труда, руб/ч	878
Затраты на электроэнергию, руб/ч (25% от затрат на основное сырье)	23 873
Годовые затраты на производство, руб/год (сумма вышеперечисленных)	1 008 129 024
Производительность схемы, кг Al ₂ O ₃ /год	200 000
Себестоимость продукции, руб/кг Al ₂ O ₃	5 041

Таблица 16 – Расчёт отпускной цены гранулированного алюмооксидного носителя

Себестоимость продукции, руб/кг Al ₂ O ₃	5 041
Затраты на опытно-конструкторские разработки, руб/кг (5% от себестоимости продукции)	252
Административные расходы, руб/кг (5% от себестоимости продукции)	252
Маркетинговые расходы, руб/кг (15% от себестоимости продукции)	585
Маржа (15% от себестоимости продукции)	756
НДС, руб/кг (20% от суммы вышеперечисленных)	1 377
Отпускная цена, руб/кг	8 263

Для сравнения стоимость 1 кг импортного η - Al_2O_3 -носителя производства Sasol Germany GmbH (Германия) составляет 250 \$, то есть 18750 рублей при курсе 1 \$ = 75 рублей, что подтверждает экономическую целесообразность предлагаемой технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние условий осаждения гидроксида алюминия на фазовый состав получаемого осадка, оценено влияние состава формовочных паст на основе полученных осадков на их реологические характеристики, структурно-прочностные свойства и каталитическую активность гранулированных носителей, полученных из них.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1 Определены температурно-временные условия осаждения гидроксида алюминия – байерита из водных растворов нитрата алюминия и аммиака, обеспечивающие его максимальный выход при минимальном содержании примесей натрия и железа в полученных осадках на уровне менее 0,02 %масс. Установлено, что в изотермических условиях содержание байерита в полученных осадках, независимо от температуры проведения эксперимента, достигает максимального значения в течение времени осаждения, равного ≈ 2 часам. Повышение температуры процесса осаждения в интервале от 10 до 20 °С сопровождается увеличением количества образовавшегося байерита с 65 до 70 %масс., соответственно, повышением содержания псевдобемита и уменьшением аморфной составляющей в смеси твердых фаз. Последующее старение осадков с максимальным содержанием байерита в маточных растворах в течение 24 часов при температурах процесса осаждения приводит к фазовому превращению «аморфная фаза, псевдобемит \rightarrow байерит» и получению твердофазных смесей с содержанием байерита 80 – 85 %масс.

2 С целью получения формовочных паст для экструдирования и приготовления гранулированного η - Al_2O_3 -носителя исследованы концентрированные суспензии на основе синтезированного байерита, представляющие собой твердообразные структурированные жидкости. Установлен тиксотропный характер их течения под воздействием нагрузок, прилагаемых при экструдировании, препятствующий формообразованию и

получению гранул для дальнейшей переработки. Отрицательный эффект чрезмерного тиксотропного течения, препятствующий формообразованию при экструдировании, усиливается при введении в формовочные пасты пептизатора – азотной кислоты.

3 Показано, что изменение влажности формовочных паст на основе свежесожденного гидроксида алюминия – байерита в диапазоне от 82,6 до 60,9 %масс. не влияет на характер их течения и способствует лишь изменению прочностных и текстурных характеристик носителей, полученных из них, за счет изменения плотности формовочных паст и прочности единичного контакта частиц, осуществляемого через дисперсионную прослойку.

4 Установлено, что применение поливинилового спирта в качестве пластификатора при приготовлении формовочных паст из порошка гидроксида алюминия – байерита в количестве $(1,5 \pm 0,1)$ %масс. в пересчете на гидроксид алюминия необходимо и достаточно для увеличения прочности коагуляционной структуры формовочных паст и уменьшения степени выделения коллоидно-связанной воды из межслоевого пространства байерита. Показано, что это количество поливинилового спирта, несмотря на сохранение тиксотропного характера течения, обеспечивает максимальную степень обволакивания всей доступной поверхности твердой фазы в формовочных пастах, увеличивая тем самым возможность их экструдирования без чрезмерного разжижения, что обеспечивает тиксотропное восстановление структуры на выходе из фильеры экструдера и высокие удельную поверхность, суммарный объем пор и прочность алюмооксидных носителей на раздавливание.

5 Установлено, что введение в формовочные пасты из порошка байерита инертной добавки – порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет регулировать пористую структуру носителей, способствуя росту как размеров пор, так и доли пор диаметром 50 – 80 нм.

6 Показано, что добавление порошка псевдобемита в количестве 20 %масс. в формовочные пасты как на основе порошка байерита, так и на основе

порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет изменить характер их течения, увеличивая при этом прочность их коагуляционной структуры из-за большей реакционной способности частиц псевдобемита по отношению к воде. Кроме того, добавка псевдобемита в формовочные пасты позволяет изменять геометрические параметры пор в носителях.

7 Показано, что применение в качестве пептизатора азотной кислоты при приготовлении формовочных паст на основе смесей порошков псевдобемита с байеритом и псевдобемита с $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводит к уменьшению прочности коагуляционной структуры этих паст в пределах их экструдированности из-за увеличения подвижности коагуляционных связей и позволяет увеличить механическую прочность образцов носителей на раздавливание почти вдвое.

8 На основании проведенных испытаний гранулированных носителей в модельном процессе изомеризации *n*-бутана подтверждена высокая эффективность использования $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в данном процессе. Выявлено, что полученные образцы алюмооксидного носителя позволяют обеспечить достаточную активность и высокую селективность по *изо*-бутану, равную 94,2 – 96,4 %, сопоставимую с импортными и опытно-промышленными образцами сравнения. Показано, что наилучшие каталитические свойства достигаются на образцах алюмооксидного носителя, полученного из формовочной пасты на основе порошка байерита с содержанием поливинилового спирта в количестве $(1,5 \pm 0,1)$ %масс. в пересчете на гидроксид алюминия. Разработанная технология получения гранулированного алюмооксидного носителя из формовочной пасты на основе порошка байерита с добавкой поливинилового спирта может быть использована и в случае промышленной реализации технологии производства байерита по «алюминатной» технологии.

9 Разработаны принципиальная технологическая схема получения гранулированного $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя и «Технологическая инструкция на процесс изготовления алюмооксидных носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС», предназначенных для получения катализаторов низкотемпературной

изомеризации углеводородов. В соответствии с разработанной технологической инструкцией наработаны опытные партии алюмооксидных носителей. Результаты определения физико-химических, прочностных и текстурных характеристик опытных партий алюмооксидных носителей катализаторов удостоверены актом «О наработке опытных партий алюмооксидных носителей Ba-1,5ПВС и Ba80-ПБ20-1,5ПВС».

По результатам исследований подготовлена и подана в Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС) «Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам» заявка на выдачу патента на изобретение (регистрационный №2021114421 от 20.05.2021 года).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Магарил, Е.Р. Влияние качества моторных топлив на эксплуатационные и экологические характеристики автомобилей / Е.Р. Магарил. – Москва: КДУ, 2008. – 164 с.
- 2 Технический регламент Таможенного союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»
- 3 Pachauri, R.K. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / R.K. Pachauri, L.A. Meyer. – Geneva, Switzerland, Climate Change, 2014. – 151 p.
- 4 Дроздов, Е.В. Получение моторных алкилатов на основе парафинов и ациклических олефиновых углеводородов. Тематический обзор / Е.В. Дроздов. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 85 с.
- 5 Чернышева, Е.А. Особенности производства товарного бензина из прямогонных бензиновых фракций / Е.А. Чернышева, И.В. Осина, О.Ф. Глаголева // Наука и технология углеводородов. – 2001. – №3. – С. 33-38.
- 6 Гуреев, А.А. Применение автомобильных бензинов / А.А. Гуреев. – Москва: Химия, 1972. – 369 с.
- 7 Каминский, Э.Ф. Каталитические превращения для улучшения экологических характеристик автомобильных бензинов / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкина, М.Н. Пуринг // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1996. – Т.4 – С. 14-18.
- 8 Данилов, А.М. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А.М. Данилов. – Москва: Химия, 1996. – 231 с.
- 9 Левенбук, М.И. О некоторых проблемах российской нефтепереработки / М.И. Левенбук, Э.Ф. Каминский, О.Ф. Глаголева // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – Т.2 – С. 6-11.

- 10 Ясакова, Е.А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, Ф.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2010. – №1. – С. 1-19.
- 11 Сомов, В.Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В.Е. Сомов, И.А. Садчиков, В.Г. Шершун, Л.В. Кореляков. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
- 12 Сайфуллин, Н.Р. Экологические аспекты производства автомобильных бензинов / Н.Р. Сайфуллин, К.Г. Абдульминев, А.Ф. Ахметов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – Т.7 – С. 42-47.
- 13 Кандалаки, А.Я. Марки нефтяных топлив Российской Федерации и мира / А.Я. Кандалаки, Т.Л. Мельникова, С.А. Тарханова. – Москва: ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2000. – 170 с.
- 14 Капустин, В.М. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР / В.М. Капустин, С.Г. Кулес, Р.Г. Бертолусини. – Москва: Химия, 1995. – 305 с.
- 15 Hidalgo, J.M. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality / J.M. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, P. Jíša // Central European Journal of Chemistry. – 2014. – V.12 – №1. – P. 1-13.
- 16 Дюрик, Н.М. Перспективы производства высокооктановых автомобильных бензинов в ОАО «Ярославнефтеоргсинтез» / Н.М. Дюрик, А.Л. Князьков, Т.Ф. Овчинников // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – Т.6 – С. 9-12.
- 17 Покровский, С.С. Новые зарубежные технологии нефтепереработки / С.С. Покровский // Нефтегазовая вертикаль. – 2002. – Т.7 – С. 68-71.
- 18 Шакун, А.Н. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций / А.Н. Шакун, М.Л. Фёдорова // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 29-37.
- 19 Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н.Р. Бурсиан. – Ленинград: Химия, 1985. – 192 с.

- 20 Melchor, A. Physicochemical properties and isomerization activity of chlorinated Pt/Al₂O₃ / A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, M. Primet // *Journal of the Chemical Society*. – 1986. – V.82 – P. 3667-3679.
- 21 Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
- 22 Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов / В.А. Дзисько. – Новосибирск: Наука, 1983. – 264 с.
- 23 Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд. – Москва: Мир, 1984. – 520 с.
- 24 Иванова, А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / А.С. Иванова // *Промышленный катализ в лекциях*. – 2009. – №8. – С. 7-61.
- 25 Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; Под редакцией И.П. Мухленова. – 3-е изд., перераб. – Ленинград: Химия, 1989. – 272 с.
- 26 Липпенс, Б.К. Активная окись алюминия / Б.К. Липпенс, Й.Й. Стеггерда // *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов* / Под редакцией Б.Г. Линсена; пер. З.З. Высоцкого. – Москва: Мир, 1973. – С. 190–232.
- 27 Боруцкий, П.Н. Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения / П.Н. Боруцкий. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2010. – 720 с.
- 28 Jiao, W.Q. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates / W.Q. Jiao, M.B. Yue, Y.M. Wang, M.Y. He // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V.147 – P. 167-177.
- 29 Busca, G. Chapter three. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas / G. Busca // *Advances in Catalysis*. – 2014. – V.57 – P. 319-404.

- 30 Busca, G. Catalytic materials based on silica and alumina: Structural features and generation of surface acidity / G. Busca // *Progress in Materials Science*. – 2019. – V.104 – P. 215-249.
- 31 Morterra, C. Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species / C. Morterra, G. Magnacca // *Catalysis Today*. – 1996. – V.27 (3-4) – P. 497-532.
- 32 Oberlander, R. Aluminas for catalysts: their preparation and properties / R. Oberlander // *Applied Industrial Catalysis*. – 1984. – V.3 – P. 63-112.
- 33 Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин. – Москва: Принта, 2012. – 288 с.
- 34 Wefers, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum / K. Wefers, C. Misra. – Pittsburgh, PA: Alcoa Laboratories, 1987. – 92 p.
- 35 Peintinger, M.F. Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides / M.F. Peintinger, M.J. Kratz, T. Bredow // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V.2 – P. 13143-13158.
- 36 Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. – Москва: Мир, 1981. – 307 с.
- 37 Sohlberg, K. Surface reconstruction and the difference in surface acidity between γ - and η -alumina / K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook // *Journal of American Chemical Society*. – 2001. – V.123(1) – P. 26-29.
- 38 Дзисько, В.А. Удельная активность металлических катализаторов / В.А. Дзисько // *Успехи химии*. – 1974. – №6. – С. 977-1005.
- 39 Дзисько, В.А. Основные методы получения активного оксида алюминия / В.А. Дзисько, А.С. Иванова // *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1985. – №15. – С. 110-119.
- 40 Apps, J.A. Thermochemical Properties of Gibbsite, Bayerite, Boehmite, Diaspore and the Aluminate Ion between 0 and 350 °C / J.A. Apps, J.M. Neil, C.H. Jun. – Berkeley: UC, 1988. – 350 p.

- 41 Misra, C. *Industrial Alumina Chemicals* / C. Misra. – Washington: American Chemical Society, 1986. – 165 p.
- 42 Дзисько, В.А. Основы получения активной окиси алюминия осаждением из раствора / В.А. Дзисько // *Кинетика и катализ*. – 1979. – Т.20 – №6. – С. 1526-1532.
- 43 Ramesh, T.N. Polytropic transformations of aluminum hydroxide: A mechanistic investigation / T.N. Ramesh // *Particuology*. – 2012. – V.10 – P. 359-364.
- 44 Patel, C.K. Comparative parametric study on development of porous structure of aluminum oxide in presence of anionic and cationic surfactants / C.K. Patel, P.J. Sarma, M. De // *Ceramics International*. – 2015. – V.41 – P. 3578-3588.
- 45 Said, S. Recent progress in preparations and applications of mesoporous alumina / S. Said, S. Mikhail, M. Riad // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – V.2 – P. 288-297.
- 46 Иванова, А.С. Влияние условий получения на физико-химические свойства гидроксидов алюминия / А.С. Иванова, М.М. Пугач, Э.М. Мороз, Г.С. Литвак, Г.Н. Крюкова, В.М. Мастихин, О.П. Криворучко // *Известия АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1989. – №10. – С. 2169-2176.
- 47 Красий, Б.В. К вопросу о стабильной модификации тригидрата оксида алюминия / Б.В. Красий, Л.Н. Андрущенко // *Журнал прикладной химии*. – 1988. – Т.61 – №4. – С. 752-757.
- 48 Кинякин, А.С. Кинетика низкотемпературной изомеризации н-гексана в проточном изотермическом реакторе на катализаторе НИП-3А / А.С. Кинякин, Е.А. Глушаченкова, П.Н. Боруцкий, А.С. Шувалов, Ю.А. Писаренко // *Теоретические основы химической технологии*. – 2008. – Т.42 – №6. – С. 1-8.
- 49 Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: Монография / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2004. – 315 с.
- 50 Прокофьев, В.Ю. Экструзия катализаторов и сорбентов. Физико-химическая механика и реология / В.Ю. Прокофьев, Н. Гордина. – Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 190 с.

- 51 Малкин, А.Я. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 560 с.
- 52 Прокофьев, В.Ю. Выбор оптимальных свойств формовочных масс для экструзии блочных носителей и катализаторов сотовой структуры / В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, Э.Н. Юрченко // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т.68 – №4. – С. 613-618.
- 53 Yurchenko, E.N. Optimum properties of extruding paste powders on the basis of TiO_2 , Al_2O_3 and other substances for production of honeycomb supports / E.N. Yurchenko, V.Yu. Prokofev, A.P. Ilyin, Yu.G. Shyrokov // Reactions Kinetics and Catalysis Letters. – 1997. – V.60 – №2. – P. 269-277.
- 54 Брагин, О.В. Механизм реакции C_5 - и C_6 -дегидроциклизации и скелетной изомеризации углеводородов на металлсодержащих катализаторах / О.В. Брагин, С.А. Красавин // Успехи химии. – 1983. – Т.52 – С. 1108-1135.
- 55 Tkova, G.G. n-Hexane skeletal isomerization over sulfated zirconia catalysts with different Lewis acidity / G.G. Tkova, S.I. Reshetnikov, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis // Chemical Engineering Journal. – 2007. – V.134 – P. 106-110.
- 56 Matsushashi, H. Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia / H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura, K. Arata // Applied Catalysis. – 1999. – V.187 – P. 99-106.
- 57 Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2007. – 944 с.
- 58 Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В.П. Суханов. – Москва: Химия, 1979. – 344 с.
- 59 Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. – Москва: Химия, 2000. – 456 с.
- 60 Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. – Москва: Химия, 1985. – 464 с.

- 61 Alberty, R.A. Standard chemical thermodynamic properties of alkane isomer groups / R.A. Alberty, C.A. Gehrig // *Journal of physical and chemical reference data*. – 1984. – V.13 – №4. – P. 1173-1197.
- 62 Rossini, F.D. Free energies and equilibria of isomerization of butanes, pentanes, hexanes and heptanes / F.D. Rossini, E.J. Prosen, K.S. Pitzer // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1941. – V.27 – P. 529-541.
- 63 Петров, А.А. Химия алканов / А.А. Петров. – Москва: Наука, 1974. – 243 с.
- 64 Брянкин, К.В. Общая химическая технология Часть 2 / К.В. Брянкин, Н.П. Утробин, В.С. Орехов, Т.П. Дьячкова. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2006. – 172 с.
- 65 Иванчина, Э.Д. Методы оптимизации и организации энерго- и ресурсосберегающих химико-технологических систем нефтеперерабатывающих производств / Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, Н.В. Чеканцев, И.М. Долганов, Е.С. Шарова. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2013. – 160 с.
- 66 Жоров, Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю.М. Жоров. – Москва: Химия, 1983. – 304 с.
- 67 Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes / Y. Ono // *Catalysis Today*. – 2003. – V.81 – P. 3-16.
- 68 Миначев, Х.М. Металлсодержащие цеолиты в катализе / Х.М. Миначев, Я.И. Исаков. – Москва: Наука, 1975. – 112 с.
- 69 Weitkamp, J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst / J. Weitkamp // *Industrial engineering chemistry: Product, research and development*. – 1982. – V.21 – №4. – P. 550-558.
- 70 Sie, S.T. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 1. Discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism / S.T. Sie // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1992. – V.31 – №8. – P. 1881-1889.

- 71 Sie, S.T. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 2. Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from catalytic cracking experiments / S.T. Sie // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1993. – V.32 – №3. – P. 397-402.
- 72 Brouwer, D.M. Electrophilic substitutions at alkanes and in alkylcarbonium ions / D.M. Brouwer, H. Hogeveen // *Progress in Physical Organic Chemistry*. – 1972. – V.9 – P. 179-240.
- 73 Adeeva, V. Mechanism of butane isomerization over industrial isomerization catalysts / V. Adeeva, W.M.H. Sachtler // *Applied Catalysis*. – 1997. – V.163 – P. 237-243.
- 74 Mills, G.A. Catalytic Mechanism / G.A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A.G. Oblad // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1953. – V.45 – P. 134-137.
- 75 Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо; Под редакцией Х.М. Миначева. – Москва: Мир, 1979. – 506 с.
- 76 Алиев, Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти / Р.Р. Алиев. – Москва: Наука, 2010. – 398 с.
- 77 Чеканцев, Н.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации / Н.В. Чеканцев, А.В. Кравцов, Т.В. Дуброва // *Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – Т.3 – С. 34-37.
- 78 Егиазаров, Ю.Г. Гетерогеннокаталитическая изомеризация углеводородов / Ю.Г. Егиазаров, М.Ф. Савчиц, Э.Я. Устиловская. – Минск: Наука и техника, 1989. – 310 с.
- 79 Бурсиан, Н.Р. Катализ на сверхкислотах / Н.Р. Бурсиан, Д.С. Орлов, А.Н. Шакун. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 51 с.
- 80 Рябов, В.Г. Низкотемпературная изомеризация н-гексана и бензиновой фракции на катализаторе $AlCl_3-SbCl_3$: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / В.Г. Рябов. – Москва, 1983.
- 81 Егиазаров, Ю.Г. Эффективные каталитические системы для интенсификации процессов переработки легкого углеводородного сырья из парафинистых нефтей:

автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Ю.Г. Егиазаров. – Минск, 1984.

82 Устиловская, Э.Я. Влияние декатионирования на каталитическую активность цеолита Y в реакции изомеризации н-пентана / Э.Я. Устиловская, М.Ф. Савчиц, Ю.Г. Егиазаров, М.В. Зарецкий // Нефтехимия. – 1981. – Т.21 – №4. – С. 504-507.

83 Нефедов, Б.К. Промышленные и перспективные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии / Б.К. Нефедов, Л.Д. Коновальчиков. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. – 42 с.

84 Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: Теория и практика / Э.Б. Стайлз. – Москва: Химия, 1991. – 232 с.

85 Smolikov, M.D. State of platinum in Pt/ γ -Al₂O₃(Cl) reforming catalysts / M.D. Smolikov, A.S. Belyi, D.I. Kiryanov, V.Yu. Borovkov, A.V. Zaitsev, V.K. Duplyakin, V.B. Kazanskii // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1994. – V.53 – №1. – P. 161-167.

86 Belyi, A.S. Catalytic properties of metallic and electron-deficient platinum in reforming over Pt/Al₂O₃ catalysts / A.S. Belyi, M.D. Smolikov, N.M. Ostrovskii, Yu.N. Kolomytsev, V.K. Duplyakin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1988. – V.37 – №2. – P. 457-462.

87 Кузьмина, Р.И. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов / Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов, В.Т. Ливенцев. – Саратов: СГУ, 2008. – 88 с.

88 Боруцкий, П.Н. Каталитические процессы изомеризации и дегидрирования углеводородов для производства изокомпонентов бензинов / П.Н. Боруцкий, Н.М. Подклетнова // Катализ в промышленности. – 2003. – №2. – С. 86-88.

89 Hoffman, H. Refining moves ahead / H. Hoffman // Hydrocarbon Processing. – 1988. – V.67 – №9. – P. 82-89.

90 Symoniak, M.F. Total isomerization gains flexibility / M.F. Symoniak, T.C. Holcombe // Hydrocarbon Processing. – 1983. – V.62 – №5. – P. 62-64.

- 91 Шакун, А.Н. Технические аспекты освоения процессов изомеризации легких бензиновых фракций Тезисы докладов V международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты» / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова. – Санкт-Петербург, 2003. – 194 с.
- 92 Домерг, Б. Дальнейшее развитие технологии изомеризации парафинов / Б. Домерг, Л. Ватрипон, Ж. Жоли, Р. Матеус // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №4. – С. 15-27.
- 93 Гаврилов, Н.В. Внедрение процесса изомеризации Пар-Изом в ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» / Н.В. Гаврилов, О.В. Дуров, А.М. Сыркин, Ю.Б. Сорокин // Химическая техника. – 2008. – Т.9 – С. 8-13.
- 94 Боруцкий, П.Н. Кинетические закономерности низкотемпературной изомеризации н-пентана в проточном реакторе на катализаторе НИП-3А / П.Н. Боруцкий, Г.И. Никитина, Н.М. Подклетнова, А.С. Шувалов, Е.А. Глушаченкова, А.В. Тимошенко, Ю.А. Писаренко // Нефтяное хозяйство. – 2005 – №2. – С. 110-114.
- 95 Власов, Е.А. Разработка актуального ассортимента универсальной технологии алюмооксидных носителей, хемосорбентов и катализаторов с заданными свойствами и создание опытного участка по их производству / Е.А. Власов, Н.В. Мальцева, Ю.И. Шляго // Сборник научных трудов «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». – 2004. – №7. – С. 13-19.
- 96 Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2011. – 262 с.
- 97 Peri, J. A model for the surface of γ -alumina / J. Peri // Journal of Physical Chemistry. – 1965. – V.69 – №1. – P. 220-230.
- 98 Wilson, S.J. The dehydration of boehmite, γ -AlOOH, to γ -alumina / S.J. Wilson // Journal of Solid State Chemistry. – 1979. – V.30(2) – P. 247-255.

- 99 Wang, J.A. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst / J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez // *Journal of Physical Chemistry*. – 1999. – V.103(2) – P. 299-303.
- 100 John, C.S. Characterization of transitional alumina by solid-state magic angle spinning aluminum / C.S. John, N.C.M. Alma, G.R. Hays // *Applied Catalysis*. – 1983. – V.6(3) – P. 341-346.
- 101 Исмагилов, З.Р. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды / З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, Н.А. Корябкина. – Новосибирск: СО РАН, 1998. – 80 с.
- 102 Паукштис, Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе / Е.А. Паукштис. – Новосибирск: Наука, 1992. – 255 с.
- 103 Cejka, J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis / J. Cejka // *Applied Catalysis*. – 2003. – V.254(2) – P. 327-338.
- 104 Marquez-Alvarez, C. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas / C. Marquez-Alvarez, N. Zilkova, J. Perez-Pariente, J. Cejka // *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. – 2008. – V.50(2) – P. 222-286.
- 105 Иванова, А.С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение / А.С. Иванова // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т.53 – № 4. – С. 446-460.
- 106 Сорокин, И.И. Влияние условий осаждения на свойства гидроксида и оксида алюминия / И.И. Сорокин // *Журнал прикладной химии*. – 1989. – Т.62 – №5. – С. 953-957.
- 107 Чалый, В.П. Влияние условий осаждения и старения на фазовый состав осадков гидроксида алюминия / В.П. Чалый, З.Я. Макарова // *Украинский химический журнал*. – 1968. – Т.34 – №10. – С. 997-1000.
- 108 Schimanski, J. Production of dispersible aluminas and their use in different applications / J. Schimanski // *Key Engineering Materials*. – 1998. – V.150. – P. 161-170.

109 Yoldas, B.E. Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion / B.E. Yoldas // Journal of Applied Chemistry and Biotechnology. – 1973. – V.23 – №11. – P. 803-809.

110 Патент №2390495 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01). Гранулированный активный оксид алюминия и способ его приготовления: 2008131729/15: заявл. 31.07.2008: опубл. 27.05.2010 / Исупова Л.А., Харина И.В., Пармон В.Н. – 24 с.

111 Патент №2237018 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01). Способ получения гидроксида алюминия байеритной структуры и эта-оксида алюминия на его основе: 2003114545/15: заявл. 15.05.2003: опубл. 27.09.2004 / Исупова Л.А., Харина И.В., Марчук А.А., Кругляков В.Ю., Соболева Г.А., Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Пармон В.Н. – 6 с.

112 Патент №2432318 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01). Способ получения порошка гидроксида алюминия (варианты) и способ получения оксида алюминия: 2010103413/05: заявл. 03.02.2010: опубл. 27.10.2011 / Смирнов В.К., Бодрый А.Б., Ирисова К.Н., Поняткова З.Ю., Пашкина Л.П. – 13 с.

113 Патент №2729612 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01), C01F 7/44 (2006.01), B01J 20/08 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01). Гранулированный активный оксид алюминия: 2019121066: заявл. 03.07.2019: опубл. 11.08.2020 / Сакаева Н.С., Климова О.А., Балина С.В., Ястребова Г.М. – 16 с.

114 Патент №2706304 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01), B01J 20/08 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01), B01D 53/28 (2006.01). Способ получения адсорбента для осушки содержащих влагу газов: 2019116699: заявл. 30.05.2019: опубл. 15.11.2019 / Исупова Л.А., Глазырин А.В., Кругляков В.Ю., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. – 8 с.

115 Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман; под редакцией В.Б. Глушковой, В.А. Кржижановской. – Ленинград: Химия, 1980. – 207 с.

- 116 Дзисько, В.А. Формирование гидроокиси алюминия при старении / В.А. Дзисько, А.С. Иванова, Г.П. Вишнякова // Кинетика и катализ. – 1976. – Т.17 – №2. – С. 483-490.
- 117 Rousseaux, J.M. Aging of Precipitated Amorphous Alumina Gel / J.M. Rousseaux, P. Weisbecker, H. Muhr, E. Plasari // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – V.41 – P. 6059-6069.
- 118 Shayanfar, S. Aluminum hydroxide crystallization from aluminate solution using carbon dioxide gas: Effect of temperature and time / S. Shayanfar, V. Aghazadeh, A. Saravari, P. Hasanpour // Journal of Crystal Growth. – 2018. – V.496 – P. 1-9.
- 119 Yang, Z. Surfactant-free preparation of mesoporous solid/hollow boehmite and bayerite microspheres via double hydrolysis of NaAlO_2 and formamide from room temperature to 180 °C / Z. Yang, W. Cai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – V.564 – P. 182-192.
- 120 Lima, M.B. Effects of Milling pH and Hydrothermal Treatment on Formation of Nanostructured Boehmite Binder for Alumina Extrusion / M.B. Lima, M.B. Tercini, S.F. Santos, F.S. Ortega, H.N. Yoshimura // Journal of Nanomaterials. – 2017. – V.2017 – P. 1-14.
- 121 Huang, P.M. Ionic Factors Affecting Aluminum Transformations and the Impact on Soil and Environmental Sciences / P.M. Huang // Advances in Soil Sciences. – 1988. – V.8 – №1. – P. 1-78.
- 122 Knoblauch, K. Separation Technology / K. Knoblauch, H. Strathmann. – NY: Eng. Foundation, 1988. – 522 p.
- 123 Sato, T. The Thermal Transformation of Gelatinous Aluminium Hydroxide / T. Sato // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1972. – V.391 – P. 167-173.
- 124 Sato, T. Thermal Decomposition of Aluminium Hydroxides / T. Sato // Journal of Thermal Analysis. – 1987. – V.32 – P. 61-70.

- 125 Трохимец, А.И. Изучение фазовых превращений байерита при обезвоживании и гидротермальной обработке / А.И. Трохимец, М.В. Зарецкий, Г.Г. Купченко // Известия АН БССР сер. хим. наук. – 1975. – №3. – С. 119-122.
- 126 Leonard, A.J. Hydrated Aluminas and Transition Aluminas / A.J. Leonard, F.V. Cauwelaert, J.J. Fripiat // Journal of Physical Chemistry. – 1967. - V.71 – №3. – P. 459-785.
- 127 Шефер, К.И. Влияние нарушений структуры и упаковки слоев на дифракционную картину гиббсита и байерита / К.И. Шефер, С.В. Черепанова, С.В. Цыбуля // Журнал структурной химии. – 2013. – Т.54 - №4. – С. 685-695.
- 128 Гартман, В.Л. Промышленные катализаторы риформинга углеводородов и тенденции их оптимизации / В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнев // Катализ в промышленности. – 2007. – №5. – С. 37-42.
- 129 Соколов, Р.Б. Теория формирования сплошных и неоднородных систем / Р.Б. Соколов. – Ленинград: Издательство ЛТИ им. Ленсовета, 1978. – 40 с.
- 130 Селиверстова, М.Б. Исследование реологических свойств пептизированных паст гидроокиси алюминия / М.Б. Селиверстова, Е.А. Власов, В.И. Дерюжкина // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т.54 – №1. – С. 2307-2310.
- 131 Прокофьев, В.Ю. Массы для экструзии катализаторов: измерение и оптимизация формовочных свойств / В.Ю. Прокофьев // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53 – №5. – С. 655-659.
- 132 Ребиндер, П.А. О механической прочности пористых дисперсных тел / П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин, Л.Я. Марголис // Докл. АН СССР. – 1964. – Т.154 – С. 695-698.
- 133 Корниенко, Т.С. Дисперсные системы и структурообразование / Т.С. Корниенко, Е.А. Загорулько, Ю.Н. Сорокина. – Воронеж: ВГТА, 2009. – 100 с.
- 134 Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.

- 135 Пивинский, Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. Основные положения и реологические модели / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1994. – №3. – С. 7-15.
- 136 Кирсанов, Е.А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев. – Москва: Техносфера, 2016. – 385 с.
- 137 Овчинников, П.Ф. Реология тиксотропных систем / П.Ф. Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов. – Киев: Наукова Думка, 1977. – 118 с.
- 138 Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – Москва: Издательство МГУ, 1982. – 348 с.
- 139 Khodakov, G.S. On Suspension Rheology / G.S. Khodakov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2004. – V.38 – №4. – P. 430-439.
- 140 Круглицкий, Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 1 / Н.Н. Круглицкий. – Киев: Вища школа, 1975. – 268 с.
- 141 Лепинь, Л.К. Об основных солях алюминия (по данным потенциометрического титрования) / Л.К. Лепинь, А.Я. Вайваде // Журнал физической химии. – 1953. – Т.27 – №2. – С. 217-232.
- 142 Perry, C.C. The Systematic Study of Aluminum Speciation in Medium Concentrated Aqueous Solutions / C.C. Perry, K.L. Shafran // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2001. – V.87 – P. 115-124.
- 143 De Hek, H. Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum (III) Solutions. III. The Role of the Sulfate Ion / H. de Hek, R.J. Stol, P.L. de Bruyn // Journal of Colloid and Interface Science. – 1978. – V.64 – P. 72–89.
- 144 Shafran, K.L. A Systematic Investigation of Aluminium Ion Speciation at High Temperature. I. Solution Studies / K.L. Shafran, C.C. Perry // Dalton Transactions. – 2005. – P. 2098-2105.
- 145 Криворучко, О.П. Исследование формирования гидроксидов алюминия (III) методом малоуглового рентгеновского рассеяния / О.П. Криворучко, В.Н. Коломийчук, Р.А. Буянов // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т.30 – №2. – С. 306-310.

- 146 Wang, Sh.L. Effect of Temperatures on Formation and Transformation of Hydrolytic Aluminum in Aqueous Solutions / Sh.L. Wang, M.K. Wang, Y.M. Tzou // Colloids and Surfaces A. – 2003. – V.231 – P. 143-157.
- 147 Ильин, А.П. Управление структурно-механическими свойствами формовочных масс при получении экструдированных носителей и катализаторов / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев // Катализ в промышленности. – 2002. – №6. – С. 45-51.
- 148 Позднякова, С.А. Теория и техника современного физического эксперимента / С.А. Позднякова. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2016. – 75 с.
- 149 Альмяшев, В.И. Термические методы анализа / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – Санкт-Петербург: СПбГЭТУ(ЛЭТИ), 1999. – 40 с.
- 150 Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – Москва: Наука, 1969. – 395 с.
- 151 Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Монография / К. Накамото. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
- 152 Нечипоренко, А.Л. Исследование кислотно-основных характеристик поверхности псевдобемитного гидроксида и оксида алюминия / А.Л. Нечипоренко, Е.А. Власов, А.А. Кудряшова // Журнал прикладной химии. – 1986. – №3. – С. 689-692.
- 153 Добкина, Е.И. Механическая прочность катализаторов и носителей / Е.И. Добкина. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2000. – 20 с.
- 154 Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука СО РАН, 1999. – 470 с.
- 155 Дерюжкина, В.И. Методы исследования пористой структуры катализаторов: методические указания к лабораторным работам / В.И. Дерюжкина, Г.Н. Бузанова. – Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, – 1981. – 27 с.
- 156 Боруцкий, П.Н. Конверсия н-бутана – метод тестирования твердокислотных катализаторов и их носителей для процессов нефтепереработки / П.Н. Боруцкий,

В.А. Сальников, П.А. Никульшин, Ю.В. Александрова, Н.В. Кузичкин. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2017. – 94 с.

157 Криворучко, О.П. О механизме формирования байерита и псевдобемита / О.П. Криворучко, Р.А. Буянов, М.А. Федотов, М.Н. Плясова // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т.23 – №7. – С. 1796-1803.

158 Bottero, J.Y. Investigation of the Hydrolysis of Aqueous Solutions of Aluminum Chloride / J.Y. Bottero // Journal of Physical Chemistry. – 1982. – V.86 – №18. – P. 3667-3673.

159 Кригер, Т.А. Структура аморфных гидрогелей Al(III) / Т.А. Кригер, О.П. Криворучко, Л.М. Плясова, Р.А. Буянов // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – №7. – С. 126-132.

160 Парамзин, С.М. О природе рентгеноаморфных состояний гидроксидов Al(III), полученных методом осаждения и механохимической активации / С.М. Парамзин, Б.Н. Золотовский, Р.А. Буянов // Сибирский химический журнал. – 1992. – №2. – С. 130-134.

161 Buyanov, R.A. Preparation of oxide catalysts: From the studies of the mechanisms of synthesis and crystallization towards control of properties / R.A. Buyanov, O.P. Krivoruchko // Reactions Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – V.35 – №1. – P. 293-302.

162 Буянов, Р.А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса / Р.А. Буянов, О.Н. Криворучко // Кинетика и катализ. – 1976. – Т.17 – №3. – С. 765-775.

163 Аптикашева, А.Г. Морфология поверхности гидроксидов алюминия, полученных в процессе промышленного синтеза / А.Г. Аптикашева, А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, О.В. Левин, Х. Гильманов // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79 – №9. – С. 1633-1637.

164 Sposito, G. The Environmental Chemistry of Aluminum / G. Sposito. – New York: CRC Press, 1996. – 330 p.

- 165 Буянов, Р.А. Основные подходы к развитию теории приготовления катализаторов. Кристаллизация по механизму ориентированного наращивания / Р.А. Буянов, О.П. Криворучко // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – №14. – С. 28-34.
- 166 Bottero, J.Y. Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solutions. I. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions / J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Flessinger, J.V. Poirier // Journal of Physical Chemistry. – 1980. – V.84 – №22. – P. 2933-2939.
- 167 Золотовский, Б.П. Влияние размеров областей когерентного рассеяния гидраргиллита на его термическое разложение и фазовый состав, образующихся оксидов Al(III) / Б.П. Золотовский, А.В. Шкарин, О.П. Криворучко // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – №7. – С. 36-42.
- 168 Буянов, Р.А. Научные основы приготовления катализаторов / Р.А. Буянов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 220 с.
- 169 Золотовский, Б.П. Закономерности кристаллизации рентгеноаморфного гидроксида алюминия, полученного механохимической активацией гидраргиллита / Б.П. Золотовский, С.М. Парамзин, В.И. Зайковский // Кинетика и катализ. – 1991. – Т.31 – №3. – С. 751-755.
- 170 Van Straten, H.A. Precipitation from supersaturated aluminate solutions: I. Nucleation and growth of solid phases at room temperature / H.A. Van Straten, B.T.W. Holtkamp, P.L. De Bruyn // Journal of Colloid Interface Science. – 1984. – V.98 – P. 342-362.
- 171 Van Straten, H.A. Precipitation from supersaturated aluminate solutions: II. Role of temperature / H.A. Van Straten, P.L. De Bruyn // Journal of Colloid Interface Science – 1984. – V.102 – P. 260-277.
- 172 Вишнякова, Г.П. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. IV. Гидроокись алюминия / Г.П. Вишнякова, В.А. Дзисько, Л.М. Кефели, Л.Ф. Локотко, Л.М. Поясова, И.А. Рыжак, А.С. Тихова // Кинетика и катализ. – 1970. – Т.11 – №6. – С. 1545-1551.

- 173 Liu, F.J. Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements / F.J. Liu, K.S. Chou // *Ceramics International*. – 2000. – V.26 – P. 159-164.
- 174 Прокофьев, В.Ю. Структурообразование и управление свойствами формовочных масс для экструзии / В.Ю. Прокофьев, А.И. Ильин // *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология»*. – 2001. – Т.44 – №2. – С. 72-77.
- 175 Ильин, А.П. Оптимизация свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина // *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология»*. – 2003. – Т.46 – №6. – С. 152-156.
- 176 Балкевич, В.Л. Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров / В.Л. Балкевич, Ю.М. Мосин // *Стекло и керамика*. – 1980. – №5. – С. 4-6.
- 177 Bikard, J. Numerical prediction of the foam structure of polymeric materials by direct 3D simulation of their expansion by chemical reaction based on a multidomain method / J. Bikard, J. Bruchon, T. Coupez, B. Vergnes // *Journal of Materials Science*. – 2005. – V.40 – P. 5875-5881.
- 178 Леванюк, Т.А. Получение глиноземных носителей на бескислотном связующем / Т.А. Леванюк, Г.А. Черная, В.В. Веселое // *Химическая технология*. – 1987. – №3. – С. 17-20.
- 179 Ничипоренко, С.П. Основные вопросы теории обработки и формования керамических масс / С.П. Ничипоренко. – Киев: Издательство УССР, 1960. – 184 с.
- 180 Мошев, В.В. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий / В.В. Мошев, В.А. Иванов. – Москва: Наука, 1990. – 89 с.
- 181 Ничипоренко, С.П. О выборе технологии производства керамических масс / С.П. Ничипоренко, А.Ф. Быхова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 50 с.
- 182 Tan, L.S. The role of particle size and polymer molecular weight in the formation and properties of an organo-ceramic composite / L.S. Tan, A.J. McHugh // *Journal of Materials Science*. – 1996. – V.31 – P. 3701-3706.

- 183 McFarlane, A. The influence of flocculant adsorption kinetics on the dewaterability of kaolinite and smectite clay mineral dispersions / A. McFarlane, K.Y. Yeap, K. Bremmell, J. Addai-Mensah // *Colloids and Surfaces A*. – 2008. – V.317 – P. 39-48.
- 184 Vandeneede, V. Characterisation of Alumina Pastes for Plastic Moulding / V. Vandeneede, G. Moortgat, F. Cambier // *Journal of European Ceramic Society*. – 1997. – V.17 – P. 225-231.
- 185 Kiratzisy, N.E. The Rheology of Aqueous Alumina Suspensions in the Presence of Hydroxyethylcellulose as Binder / N.E. Kiratzisy, P.F. Luckham // *Journal of European Ceramic Society*. – 1999. – V.19 – P. 2605-2612.
- 186 Мальцева, Н.В. Влияние кислотной обработки механохимически активированного гиббсита на свойства и пористую структуру получаемого из него активного оксида алюминия / Н.В. Мальцева, Г.М. Белоцерковский, Н.Ф. Фёдоров, И.А. Яшакина // *Журнал прикладной химии*. – 1985. – Т.58 – №11. – С. 2422-2426.
- 187 Khan, A.U. Interaction of binders with dispersant stabilised alumina suspensions / A.U. Khan, B.J. Briscoe, P.F. Luckham // *Colloids and Surfaces A*. – 2000. - V.161 – P. 243-257.
- 188 Davies, J.P. Plastic forming of alumina from coagulated suspensions / J.P. Davies, J.G. Binner // *Journal of European Ceramic Society*. – 2000. – V.20 – P. 1569-1577.
- 189 Дробот, Н.М. Кинетика кристаллизации и свойства окиси алюминия, образующейся при термической обработке солей и гидроокиси алюминия / Н.М. Дробот, К.Г. Ионе, Н.Е. Буянова // *Кинетика и катализ*. 1970, Т.11, №6, С. 1537-1544
- 190 Бурсиан, Н.Р. Каталитические превращения парафиновых углеводородов / Н.Р. Бурсиан. – Ленинград: ВНИИнефтехим, 1976. – 130 с.
- 191 Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К Синг. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о наработке опытных партий алюмооксидных носителей

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НПФ «ОЛКАТ»

И.И. Сорокин

2021 г.



АКТ

О наработке опытных партий алюмооксидных носителей
Ба-1,5ПВС и Ба80-ПБ20-1,5ПВС

Настоящим Актом удостоверяем, что в период 05 по 30 апреля 2021 г. наработаны две опытно-промышленные партии алюмооксидных носителей (по 10 кг каждая) с целью проверки закономерностей, установленных в лабораторных условиях.

Нарботка опытных партий алюмооксидных носителей осуществлялась в соответствии с проектом технологической инструкции, разработанной заведующей учебной лабораторией кафедры общей химической технологии и катализа ФГБОУ ВО «СПбГТИ(ТУ)» Тагандурдыевой Н.А..

Для получения гидроксида алюминия – байерита использовали следующие единицы технологического оборудования:

1. Перистальтический насос ЛАБ-НП-1-20М
2. Мешалка верхнеприводная US-2000А
3. Термостат жидкостный ВТ
4. Насос вакуумный мембранный VP18R
5. рН-метр рН-150МИ с комбинированным электродом и термодатчиком

Для приготовления алюмооксидных носителей использовали следующие единицы технологического оборудования:

1. Смеситель лопастной с Z-образными лопастями
2. Экструзионный аппарат –гомогенизатор «Экстра»
3. Устройство для дробления гранул
4. Сушильный электрошкаф СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3-ИЗ
5. Муфельная электропечь СНОЛ 1,6.2,0.0,8/9-М1

Результаты испытаний опытных партий алюмооксидных носителей представлены в таблице.

Наименование показателя	Образец	
	Ба-1,5ПВС	Ба80-ПБ20-1,5ПВС
Фазовый состав, %масс.		
- η - Al_2O_3	87	69
- γ - Al_2O_3	13	31
Внешний вид	гранулы цилиндрической формы белого цвета	
Размеры гранул, мм:		
- диаметр	3,0 ± 0,1	
- длина	3,0 ± 0,1	
Содержание примесей, %масс., не более:		
- натрия	0,01	0,011
- железа	0,015	0,017
Насыпная плотность, г/см ³	0,63	0,61
Механическая прочность на раздавливание «по торцу», МПа	2,1	6,5
Площадь удельной поверхности, м ² /г	375	340
Суммарный объём пор, см ³ /г	0,63	0,64

Осуществленные методы и параметры синтеза могут быть рекомендованы для производства в опытно-промышленном масштабе.

Опытные партии алюмооксидных носителей оставлены на ответственное хранение на складе готовой продукции ООО «НПФ «ОЛКАТ».

Заведующий кафедрой общей химической технологии и катализа СПбГТИ(ТУ)



А.Ю. Постнов

Заместитель генерального директора по научной работе ООО «НПФ «ОЛКАТ»




П.Н. Боруцкий

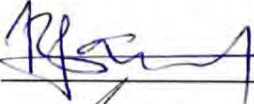
« 4 » мая 2021 г.

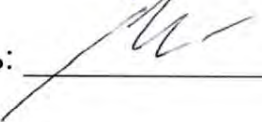
« 4 » мая 2021 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 НАЗНАЧЕНИЕ	3
2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОСИТЕЛЕЙ.....	4
3 ПРИМЕНЯЕМЫЕ РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	5
4 МЕРЫ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.....	7
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.....	8
5.1 Входной контроль исходного сырья и реактивов.....	8
5.2 Подготовка исходного сырья.....	8
5.3 Осаждение байерита	9
5.4 Отмывка и отжим байерита	10
5.5 Сушка байерита.....	10
5.6 Приготовление формовочной пасты	10
5.7 Формование гранул.....	12
5.8 Сушка гранул на воздухе	12
5.9 Дробление и рассев гранул	13
5.10 Термообработка гранул	13
5.11 Определение технических характеристик носителя	13
5.12 Упаковка и маркировка	13
6 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА.....	15
ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (ССЫЛОЧНЫХ ДОКУМЕНТОВ).....	21
ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ	22

Разработал:  / Тагандурдыева Н.А. /

Проверил:  / Нараев В.Н. /

Нормоконтроль:  / Мальцева Н.В. /

1 НАЗНАЧЕНИЕ

Настоящая технологическая инструкция определяет процесс изготовления опытной партии алюмооксидных носителей Ба-1,5ПВС и Ба80-ПБ20-1,5ПВС, предназначенных для получения катализатора низкотемпературной изомеризации углеводородов.

Носители представляют собой активный оксид алюминия η - и γ -модификаций в виде цилиндрических гранул, которые получают методом экструзии формовочных паст.

Для приготовления формовочных паст используют порошок гидроксида алюминия – байерита (Ба), синтезированного из водных растворов нитрата алюминия и аммиака и высушенного при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы осадка. В качестве пластификатора в составе формовочных паст применяют поливиниловый спирт (ПВС) в количестве $(1,5 \pm 0,1)\%$ масс. по отношению к гидроксиду алюминия. Для получения носителя Ба80-ПБ20-1,5ПВС дополнительно используют порошок алюмогидроксидного связующего – псевдобемита (ПБ) в составе формовочной пасты в количестве 20 % масс. в пересчете на оксид алюминия.

Продукты, полученные после термообработки гранул при 500°C , характеризуются развитой поверхностью и предназначены для использования в качестве носителя катализаторов, в частности, хлорированного алюмоплатинового катализатора изомеризации углеводородов.

2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОСИТЕЛЕЙ

Таблица 1 — Технические характеристики носителей

Наименование показателя	Норма по ТЗ		Методы контроля
	Ба-1,5ПВС	Ба80-ПБ20-1,5ПВС	
1 Фазовый состав, %масс.: – η-Al ₂ O ₃ , не менее – γ-Al ₂ O ₃ , не более	85 15	68 32	Рентгенофазовый анализ
2 Внешний вид	гранулы цилиндрической формы белого цвета		по п. 4.2 ГОСТ 8136–85
3 Размеры гранул, мм: – диаметр – длина	3,0 ± 0,1 3,0 ± 0,1		по п. 4.3 ГОСТ 8136–85
4 Содержание примесей, %масс., не более: - натрия - железа	0,02 0,02		Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES)
5 Насыпная плотность, г/см ³	0,60 ± 0,05		по п. 4.4 ГОСТ 8136–85
6 Механическая прочность на раздавливание «по торцу», МПа, не менее	2,0	6,0	по [1]
7 Площадь удельной поверхности, м ² /г, не менее	360	330	по ГОСТ 23401–90
8 Суммарный объём пор, см ³ /г	0,65 ± 0,05		по [2]
9 Массовая доля влаги, %, не более*	5,0		по п. 4.8 ГОСТ 8136–85

*превышение показателя не является браковочным; в случае превышения показателя провести операцию высушивания при условиях по п. 4.8 ГОСТ 8136–85

3 ПРИМЕНЯЕМЫЕ РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Таблица 2 — Применяемые реактивы и материалы

Реактив	НТД
Алюминий азотнокислый 9-водный, ч.	ГОСТ 3757–75
Аммиак водный, ч.	ГОСТ 3760–79
Переосажденный гидроксид алюминия – псевдобемит	ТУ У6-19090885.002–94
Спирт поливиниловый, 16/1 высший сорт.	ГОСТ 10779–78
Дифениламин технический	ГОСТ 194–80
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709–72
Фильтр обеззоленный «Белая лента»	ТУ 6-09-1678–86

Таблица 3 — Применяемое оборудование, приборы и вспомогательные устройства

Оборудование	НТД
Перистальтический насос ЛАБ-НП-1-20М	ТУ 4211-001-44330709–2000
Мешалка верхнеприводная US–2000А (до 2000 об/мин)	Производство ULab
Термостат жидкостный ВТ	ТУ 4215-035-44229117–2013
Насос вакуумный мембранный VP18R (до 18 л/мин)	Производство LabTech
Сушильный электрошкаф СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3–ИЗ	ТУ 16-531-639–78
Муфельная электропечь СНОЛ 1,6.2,0.0,8/9–М1	ТУ 16-531-507–79
Смеситель лопастной	АЮВ 0.005.052 ТО
Экструзионный аппарат –гомогенизатор «Экстра» с набором фильер	АЮВ 2.950.006 ТО
Устройство для дробления гранул с набором матриц	АЮВ 0.005.051 ТО
Термометр стеклянный ртутный от 0 до 100°С с ценой деления 2°С	ГОСТ 215–73
Секундомер типа СОС пр-2б-2	ГОСТ 5072–79
рН-метр рН–150МИ с комбинированным электродом и термодатчиком	ТУ 4215-051-89650280–2009

Оборудование	НТД
Весы лабораторные электромеханические типа SPX-2202 2 кл. точности с ценой деления делительного устройства 0,01 г	ТУ 25-06-1131-75
Весы лабораторные типа ВЛР-200 2 кл. точности с ценой деления делительного устройства 0,00005 г	ГОСТ 24104-2001
Набор лабораторных сит	ГОСТ Р 51568-99
Эксикаторы стеклянные вместимостью 3,0 и 5,0 дм ³	ГОСТ 25536-82
Штангенциркуль двусторонний с диапазоном 0-200 мм	ГОСТ 166-89
Ареометры общего назначения (1,000-1,800)	ГОСТ 18481-81
Поддон эмалированный 180×240 мм	ГОСТ 23695-2016
Поддон из нержавеющей стали 385×260×45 мм	ГОСТ 23695-2016
Фарфоровые чаши выпарительные	ГОСТ 9147-80
Тигли фарфоровые	ГОСТ 9147-80
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 9147-80
Шпатель металлический плоский двусторонний	ТУ 64-1-84-80
Стаканы стеклянные термостойкие вместимостью 1,0 дм ³ и 2,0 дм ³	ГОСТ 25536-82
Мерные колбы стеклянные вместимостью 0,25; 0,5; 1,0 и 2 дм ³ , 2 кл. точности	ГОСТ 25536-82
Колба Бунзена вместимостью 2,0 дм ³	ГОСТ 25536-82
Воронка стеклянная	ГОСТ 25536-82
Чашки Петри стеклянные	ГОСТ 25536-82
Бутыль стеклянная вместимостью 10,0 дм ³	ГОСТ Р 51477-99
Цилиндры стеклянные вместимостью: 1,0 дм ³ с ценой деления 0,01 дм ³ 0,25 дм ³ с ценой деления 0,002 дм ³ 0,1 дм ³ с ценой деления 0,001 дм ³	ГОСТ 1770-74
Стаканы стеклянные вместимостью 0,15 дм ³	ТУ 25-11-944-79
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147-80
Линейка металлическая с ценой деления 1 мм	ГОСТ 427-75

Примечание: Допускается замена перечисленных средств измерения и оборудования другими, имеющими технические и метрологические характеристики не хуже указанных.

4 МЕРЫ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Сотрудники, занятые изготовлением носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС, допускаются к работе после прохождения инструктажа и сдачи экзамена по технике безопасности в объеме следующих инструкций:

Таблица 4 — Инструкции по мерам по технике безопасности

Инструкция	Регистрационный номер
Инструкция по охране труда и технике безопасности при работе с кислотами и щелочами	737
Инструкция по охране труда и технике безопасности при работе на лабораторных печах типа СНОЛ, СШОЛ и LOIP LF	744
Инструкция по охране труда при работе с едкими веществами	734
Инструкция по охране труда при работе с химической посудой и ампулами	735
Инструкция по пожарной безопасности	738
Инструкция по охране труда при работе на «Лабораторная установка для синтеза тригидроксида алюминия – байерита методом осаждения»	573
Инструкция по эксплуатации «Лабораторная установка для синтеза тригидроксида алюминия – байерита методом осаждения»	574

Безопасное ведение технологического процесса изготовления носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС обеспечивается соблюдением правил, изложенных в указанных инструкциях, разработанных, утверждённых и действующих в СПбГТИ(ТУ) и ООО«НПФ ОЛКАТ».

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Технологический процесс изготовления носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС включает следующие стадии/операции:

- входной контроль исходного сырья и реактивов;
- подготовка исходного сырья;
- осаждение байерита;
- отмывка и отжим байерита;
- сушка байерита;
- приготовление формовочной пасты;
- формование гранул;
- сушка гранул на воздухе;
- дробление и рассев гранул;
- термообработка гранул;
- определение технических характеристик носителя;
- упаковка и маркировка.

5.1 Входной контроль исходного сырья и реактивов

Входной контроль исходного сырья и реактивов проводится документально либо инструментально с использованием указанных в НД методик выполнения измерений. Пригодность сырья к использованию в технологическом процессе подтверждается соответствием требованиям НД.

5.2 Подготовка исходного сырья

5.2.1 Приготовление 1,65М раствора азотнокислого алюминия

Водный раствор азотнокислого алюминия концентрации 1,65М готовят в термостойком стеклянном стакане объемом 1,0 дм³ путём растворения (638,1 ± 0,1) г девятиводного азотнокислого алюминия в дистиллированной воде. Растворение азотнокислого алюминия — эндотермическая реакция, поэтому для её ускорения стакан нагревают, тщательно размешивая стеклянной палочкой кристаллический азотнокислый алюминий. Температуру реакции контролируют с помощью ртутного стеклянного термометра, поддерживая ее в интервале (40 ± 5) °С. Объем раствора доводят до 1 дм³ в мерной колбе при 20 °С. Концентрацию раствора контролируют с помощью весов по массе, которую необходимо достичь при известной плотности 1,65М раствора ((1,248 ± 0,001) г/см³ при температуре 20 °С), т.е. по достижении массы (1248,0 ± 0,1) г. Контроль плотности производят ареометром с точностью до 0,001 г/см³.

Примечание: Раствор необходимо использовать в течение 2 ч с момента приготовления.

5.2.2 Приготовление 10М раствора аммиака

Водный раствор аммиака концентрации 10М готовят в стеклянном стакане путём разбавления раствора аммиака концентрации 25 %масс. с плотностью $(0,907 \pm 0,001)$ г/см³ при температуре 20 °С дистиллированной водой с контролем плотности до достижения ею значения $(0,928 \pm 0,001)$ г/см³ при температуре 20 °С. Растворение производят без нагревания при комнатной температуре (20 ± 1) °С. Контроль плотности производят ареометром с точностью до 0,001 г/см³.

5.2.3 Приготовление компенсаторного аммиачного раствора

Компенсаторный аммиачный раствор концентрации, соответствующей $pH = (10,5 \pm 0,1)$, готовят разбавлением ранее приготовленного 10М водного раствора аммиака.

5.2.4 Продукт ПБ представляет собой порошок с размером частиц менее 40 мкм и не требует предварительной подготовки.

5.2.5 Приготовление 10 %-ного раствора ПВС

Раствор ПВС концентрации 10 %масс. готовят растворением порошка ПВС 16/1 высшего сорта в дистиллированной воде. Растворение производят при нагревании при температуре (45 ± 5) °С и перемешивании до прозрачности раствора. Концентрацию раствора контролируют по массе, которую необходимо достичь при известной плотности раствора $((1,035 \pm 0,001)$ г/см³ при температуре 20 °С).

Примечание: Раствор необходимо использовать в течение 1 месяца с момента приготовления. Хранить в герметичной стеклянной колбе.

5.3 Осаждение байерита

Байерит получают путем осаждения из водных растворов нитрата алюминия и аммиака. Смешение растворов осуществляют при постоянном перемешивании в стеклянном реакторе, содержащем компенсаторный аммиачный раствор в количестве 1/5 от конечного объёма суспензии. Одновременную подачу рабочих растворов нитрата алюминия и аммиака в реактор осуществляют перистальтическим насосом. Расходы растворов нитрата алюминия и аммиака изначально устанавливают в объемном соотношении 1 : 3. В дальнейшем расходы корректируют для поддержания постоянного значения $pH = (10,5 \pm 0,1)$, регистрируемого рН-метром с комбинированным электродом и термодатчиком. Температуру реакционной среды, равную (20 ± 1) °С, поддерживают при помощи термостата.

Подачу растворов ведут в течение 2 ч (время синтеза определяют секундомером, регистрируя параметры синтеза каждые 30 минут). По окончании слива растворов отключают насосы и мешалку. стакан с суспензией оставляют в термостате для проведения процесса старения полученного осадка в маточном растворе в течение 24 ч.

5.4 Отмывка и отжим байерита

По окончании процесса старения с помощью перистальтического насоса откачивают маточный раствор, после чего осадок заливают дистиллированной водой и ожидают повторного его оседания. По окончании оседания раствор повторно откачивают, пробу раствора анализируют колориметрически с дифениламином по ГОСТ 23268.9–78. При положительном результате анализа осадок повторно заливают водой и повторяют отмывку. При отрицательном результате осадок фильтруют на узле отжима, состоящем из колбы Бунзена и воронки Бюхнера, соединенной с вакуум-насосом, через обеззоленный фильтр марки «Белая лента». Полученный осадок с воронки Бюхнера переносят на эмалированные поддоны (высота слоя не более 10 мм), при необходимости регистрируя массы осадков на лабораторных весах.

5.5 Сушка байерита

Полученный осадок подсушивают на воздухе при комнатной температуре в течение (18 ± 2) ч. После «проявления» осадок сушат в сушильном электрошкафу на эмалированных поддонах (высота слоя не более 10 мм) при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Скорость подъема температуры – $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, загрузка продукта в электрошкаф — не более $0,15 \text{ дм}^3$ на 1 дм^3 сушильной камеры. Высушенный байерит после охлаждения до температуры не выше 100°C накапливают в эксикаторе.

5.6 Приготовление формовочной пасты

5.6.1 Определение фазового состава порошка Ба

Фазовый состав порошка Ба определяют методом рентгенофазового анализа (РФА). Определение проводят с помощью рентгеновского диффрактометра с использованием CuK_α -монохроматического излучения в интервале углов $(10 - 80)^\circ(2\theta)$ со скоростью сканирования $10^\circ/\text{мин}$. Объем загружаемого образца – не менее $0,1 \text{ см}^3$, угловое разрешение рефлексов до $0,01^\circ$.

Количественное содержание фаз в порошке Ба определяют методом синхронного термического анализа (СТА). Определение проводят на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °/мин от комнатной температуры до 800 °С. Масса загружаемого образца \approx (15 – 50) мг.

Массовую долю байерита ($\omega_{\text{байерита}}$) в порошке Ба рассчитывают по формуле (1):

$$\omega_{\text{байерита}} = \frac{\Delta m_{150-350^{\circ}\text{C}} \cdot 156 \cdot 100\%}{154 \cdot (m_{\text{навески}} - \Delta m_{20-150^{\circ}\text{C}})} \quad (1)$$

где $\Delta m_{150-350^{\circ}\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 150 – 350 °С;

$m_{\text{навески}}$ – масса загружаемой навески образца, мг;

$\Delta m_{20-150^{\circ}\text{C}}$ – потери массы при температуре в диапазоне 20 – 150 °С.

5.6.2 Определение потерь при прокаливании (п.п.п.) Ба и ПБ проводят по ГОСТ 8136–76 при температуре 850 °С.

5.6.3 Расчет количества компонентов формовочной пасты

Формовочную пасту для носителя Ба–1,5ПВС готовят из порошка Ба и дистиллированной воды с введением 10 %-ного раствора ПВС в количестве, обеспечивающем содержание ПВС $(1,5 \pm 0,1)$ %масс. по отношению к гидроксиду алюминия.

Формовочную пасту для носителя Ба80–ПБ20–1,5ПВС готовят смешением порошков Ба и ПБ при соотношении 80 : 20 по Al_2O_3 и дистиллированной воды с введением раствора ПВС в количестве, обеспечивающем содержание ПВС $(1,5 \pm 0,1)$ %масс. по отношению к гидроксидам алюминия.

Массы загружаемых порошков гидроксидов алюминия ($m_{i(\text{ГА})}$) в смеситель для приготовления формовочной пасты рассчитывают по формуле (2), учитывая их п.п.п. и содержание в готовом носителе:

$$m_{i(\text{ГА})} = M \cdot C_i / (100 - \varphi_i) \quad (2)$$

где M – масса готового носителя, г;

C_i – содержание i -го компонента (в пересчете на оксид алюминия) в готовом носителе, %масс.;

φ_i – п.п.п. для Ба и ПБ, %масс.

Количество 10 %-ного раствора ПВС ($m_{р.ПВС}$), необходимое для пластификации, рассчитывают по формуле (3), исходя из массы порошков гидроксида алюминия в формовочной пасте:

$$m_{р.ПВС} = \sum 1,5m_{i(ГА)} / C_{ПВС} \quad (3)$$

где $m_{i(ГА)}$ – масса порошка гидроксида алюминия в формовочной пасте, г;
 $C_{ПВС}$ – концентрация раствора ПВС, %масс.

Количество воды, добавляемой к формовочной пасте (V_{H_2O}), рассчитывают по формуле (4), исходя из общего влагосодержания пасты (Φ), значение которого составляет $(56,7 \pm 0,3)$ %масс.:

$$V_{H_2O} = \sum [m_i(\Phi - \varphi_i)] / [(100 - \Phi)\rho_{H_2O}] \quad (4)$$

где m_i – масса i -го компонента в формовочной пасте, г;
 φ_i – п.п.п. для Ба и ПБ; влагосодержание для раствора ПВС, %масс.
 ρ_{H_2O} – плотность воды, г/см³.

5.6.4 Смешение и гомогенизация формовочной пасты в лопастном смесителе

Формовочную пасту готовят в лопастном смесителе. Загрузка смесителя производится на 300 г готового носителя. В смеситель загружают исходные порошкообразные компоненты и смешивают их в течение 0,2 – 0,25 ч, вводят дистиллированную воду и раствор ПВС, а затем пластифицируют в течение 1 ч.

5.7 Формование гранул

Полученную пасту выгружают из смесителя и, завернув в полиэтиленовую пленку, «вылеживают» в течение 1 часа при комнатной температуре. Пасту формуют на шнековом аппарате-грануляторе, загружая ее в приемный бункер порциями и экструдирова через фильеру $(3,0 \pm 0,1)$ мм. Экструдаты в виде нитей равномерным слоем укладывают на эмалированные поддоны с высотой слоя не более 10 мм.

5.8 Сушка гранул на воздухе

Сформованные гранулы, помещенные на эмалированные поддоны, подсушивают на воздухе при комнатной температуре в течение (18 ± 2) ч.

5.9 Дробление и рассев гранул

После сушки гранул на воздухе они приобретают механическую прочность, достаточную для их ломки по длине. Экструдаты дробят с помощью специального устройства до образования черенков длиной $(3,0 \pm 0,1)$ мм. На комплексе сит производят ручной рассев с отбором целевой фракции $(3,0 \pm 0,1)$ мм.

5.10 Термообработка гранул

5.10.1 Термообработка гранул в сушильном шкафу

Сушку гранул проводят в сушильном электрошкафу на эмалированных поддонах (высота слоя не более 10 мм) при температуре (110 ± 10) °С до постоянной массы. Скорость подъема температуры – 2 °С/мин, загрузка продукта в электрошкаф — не более 0,15 дм³ на 1 дм³ сушильной камеры.

5.10.2 Термообработка гранул в муфельной печи

Прокаливание гранул носителя ведут на поддонах из нержавеющей стали (высота слоя не более 10 мм) в муфельной электропечи при температуре (500 ± 10) °С в течение $(4,0 \pm 0,1)$ ч. Скорость подъема температуры — 10 °С/мин, загрузка продукта в печь — не более 0,05 дм³ на 1 дм³ прокалочной камеры.

Прокаленный продукт охлаждают в муфельной электропечи до температуры не более 100 °С и перегружают в эксикатор. Прокаленный носитель охлаждают в эксикаторе, где хранят до упаковки.

5.11 Определение технических характеристик носителя

Подтверждение соответствия носителя требованиям технических условий выполняют согласно ГОСТ 8136–85, ГОСТ 23401–90, [1] и [2]. По результатам оформляют протокол проверочных испытаний. При положительных результатах проверки продукцию предъявляют на приемосдаточные испытания ОТК и передают на упаковку.

5.12 Упаковка и маркировка

После представления продукции на ПСИ ОТК или ОТК его помещают в полиэтиленовые банки вместимостью от 0,25 до 1,0 дм³ и пломбируют ОТК. Первичную тару маркируют по ГОСТ 17527–2014 и помещают в упаковочную тару, в которую вкладывают паспорт носителя марки Ба–1,5ПВС или Ба80-ПБ20–1,5ПВС и упаковочный лист с обозначениями:

- изготовителя;
- наименования продукта;

- номера партии;
- количества первичных упаковок;
- количество продукта в одной первичной упаковке;
- общего количества продукта.

Упаковочный лист подписывают упаковщик и контрольный мастер.

Упаковочную тару с продукцией в первичной упаковке, паспортом и упаковочным листом, снабженную этикеткой, пломбируют ОТК.

6 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

Качество готового носителя обеспечивается соблюдением положений настоящей инструкции и контролем параметров технологического процесса изготовления носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС на стадиях, указанных в таблице 5. Контроль осуществляет технолог и представитель ОТК.

Таблица 5 — Стадии контроля качества изготовления носителей Ба–1,5ПВС и Ба80–ПБ20–1,5ПВС

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
1 Входной контроль исходного сырья: – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ПБ – ПВС	Маркировка, упаковка, комплектность, паспортные характеристики	Соответствие требованиям целостности, неистёкшего срока годности, наличие паспорта качества и их соответствие требованиям НД	ГОСТ 15.309–98
2 Приготовление 1,65М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Масса навески, г Масса раствора при 20 °С, г Плотность при 20 °С, г/см ³ Температура, °С	$638,1 \pm 0,1$ $1248,0 \pm 0,1$ $1,248 \pm 0,001$ 40 ± 5	Весы Весы Ареометр Термометр
3 Приготовление 10М раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Плотность при 20 °С, г/см ³ Температура, °С	$0,928 \pm 0,001$ 20 ± 1	Ареометр Термометр
4 Приготовление компенсаторного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	рН	$10,5 \pm 0,5$	рН-метр
5 Приготовление 10 %-ного раствора ПВС	Масса навески, г Температура, °С	$20,0 \pm 0,1$ 45 ± 5	Весы Термометр

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
	Прозрачность Масса раствора при 20 °С, г Плотность при 20 °С, г/см ³	Отсутствие помутнений 200,0 ± 0,1 1,035 ± 0,001	Визуально Весы Ареометр
6 Осаждение Ба	Температура, °С рН Объем компенсаторного раствора, дм ³ Продолжительность подачи растворов, ч Продолжительность старения осажденного байерита, ч	20 ± 1 10,5 ± 0,1 0,40 ± 0,01 2,0 ± 0,1 24 ± 2	Термодатчик рН-метр Цилиндр 0,1 дм ³ Часы Часы
7 Отмывка и отжим Ба	Наличие NO ₃ ⁻	Отрицательный результат	ГОСТ 23268.9–78
8 Сушка Ба	Продолжительность сушки на воздухе, ч Сушка в электрошкафу: Масса навески, г Температура, °С Скорость подъема температуры, °С/мин Загрузка осадка в шкаф, дм ³ /дм ³ камеры, не более Высота слоя, мм, не более	18 ± 2 До постоянства массы 110 ± 10 2,0 ± 0,5 1,5 10 ± 1	Часы Весы Термопара ХК Часы; термопара ХК Цилиндр 0,25 дм ³ Линейка
9 Определение фазового состава порошка Ба	Содержание байерита в порошке, %масс., не менее	85	РФА; СТА

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
10 Определение п.п.п. ПБ	Масса навески, г Продолжительность прокаливания, ч Температура, °С	С точностью до 5 знака 4,0 ± 0,25 850 ± 10	Весы аналитические Часы Термопара ХА
11 Определение п.п.п. Ба	Масса навески, г Продолжительность прокаливания, ч Температура, °С	С точностью до 5 знака 4,0 ± 0,25 850 ± 10	Весы аналитические Часы Термопара ХА
12 Приготовление формовочной пасты (загрузка смесителя на 300 г готового носителя)	Содержание компонентов в пасте: <u>Ба-1,5ПВС:</u> 100 % масс. Al ₂ O ₃ из Ба, г 10 %-ный раствор ПВС, г Дистиллированная вода, дм ³ <u>Ба80-ПБ20-1,5ПВС:</u> 80 %масс. Al ₂ O ₃ из Ба, г 20 %масс. Al ₂ O ₃ из ПБ, г 10 %-ный раствор ПВС, г Дистиллированная вода, дм ³ Продолжительность смешения порошков, ч Продолжительность пластификации, ч	 Формула (2) Формула (3) Формула (4) Формула (2) Формула (2) Формула (3) Формула (4) 0,2 ± 0,1 1,0 ± 0,1	 Весы Весы Цилиндр 0,25 дм ³ Весы Весы Весы Цилиндр 0,25 дм ³ Часы Часы

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
	Вылеживание формовочной пасты: Температура	1,0 ± 0,1 Комнатная	Часы
13 Формование гранул	Тип экструдера Диаметр канала фильеры, мм Высота слоя на поддоне, мм, не более Качество экструдатов	Шнековый 3,0 ± 0,1 10 ± 1 Сплошность, отсутствие деформирования на выходе, отсутствие образования «пробок» или разжижения	Штангенциркуль Линейка Визуально
14 Сушка гранул на воздухе	Продолжительность сушки, ч	18 ± 2	Часы
15 Дробление и рассев гранул	Шаг устройства дробления, мм Ячейка сита, мм Загрузка на сито, дм ³ Продолжительность отсева одной загрузки, мин	3,0 ± 0,1 3,0 0,05 3,0 ± 0,1	Штангенциркуль Маркировка Стакан 0,05 дм ³ Часы
16 Термообработка гранул в сушильном шкафу	Масса навески, г Температура, °С Скорость подъема температуры, °С/мин Загрузка гранул в шкаф, дм ³ /дм ³ камеры, не более Высота слоя, мм, не более	До постоянства массы 110 ± 10 2 ± 0,5 0,15 10 ± 1	Весы Термопара ХК Часы; термопара ХК Цилиндр 0,25 дм ³ Линейка

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
17 Термообработка гранул в муфельной печи	Продолжительность прокаливания, ч Температура, °С Скорость подъема температуры, °С/мин Высота слоя, мм, не более Загрузка гранул в печь, дм ³ /дм ³ камеры, не более Температура выгрузки в эксикатор, °С	$4 \pm 0,1$ 500 ± 10 $10 \pm 0,5$ 10 ± 1 $0,05$ 100 ± 10	Часы Термопара ХК Часы; термопара ХК Линейка Цилиндр $0,25 \text{ дм}^3$ Термопара ХК
18 Определение технических характеристик	Содержание $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, %масс., не менее: Ба-1,5ПВС Ба80-ПБ20-1,5ПВС Содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %масс., не более: Ба-1,5ПВС Ба80-ПБ20-1,5ПВС Внешний вид Диаметр гранул, мм Длина гранул, мм Содержание примесей натрия, %масс., не более:	 85 68 15 32 Белые гранулы цилиндрической формы $3,0 \pm 0,1$ $3,0 \pm 0,1$ 0,02	РФА РФА п. 4.2 ГОСТ 8136-85 п. 4.3 ГОСТ 8136-85 п. 4.3 ГОСТ 8136-85 ICP-AES

Наименование технологической стадии/операции	Контролируемый параметр	Нормы технологического режима	Методы контроля
	Содержание примесей железа, %масс., не более:	0,02	ICP-AES
	Насыпная плотность, г/см ³	0,60 ± 0,05	п. 4.4 ГОСТ 8136-85
	Механическая прочность на раздавливание «по торцу», МПа, не менее:		[1]
	Ба-1,5ПВС	2,0	
	Ба80-ПБ20-1,5ПВС	6,0	
	Площадь удельной поверхности, м ² /г, не менее:		ГОСТ 23401-90
	Ба-1,5ПВС	360	
	Ба80-ПБ20-1,5ПВС	330	
	Суммарный объем пор, см ³ /г:	0,65 ± 0,05	[2]
	Массовая доля влаги, %, не более	5,0	п. 4.8 ГОСТ 8136-85
19 Упаковка и маркировка			ГОСТ 17527-2014

**ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ
(ССЫЛОЧНЫХ ДОКУМЕНТОВ)**

1 Мальцева, Н.В. Определение показателей механической прочности дисперсных пористых тел – катализаторов, носителей и сорбентов: Методические указания к лабораторным работам / Н.В. Мальцева, Ю.В. Александрова. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 58 с.

2 Дерюжкина, В.И. Методы исследования пористой структуры катализаторов: методические указания к лабораторным работам / В.И. Дерюжкина, Г.Н. Бузанова. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета. – 1981. – 27 с.

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Изм.	Номера листов (страниц)				№ документа	Подпись	Дата	Дата введения изменения
	Измененных	Замененных	Новых	Аннулированных				