

Анализ активного компонента в алюмохромовых катализаторах дегидрирования методом оптической спектроскопии.

Бекмухамедов Г.Э., Иго А.В., Туктаров Р.Р., Морозов В.И., Егорова С.Р., Кожевин А.Е., Ламберов А.А., Яхваров Д.Г.

Большинство процессов нефтехимической промышленности являются каталитическими. Важнейшей разновидностью катализаторов, используемых для процесса дегидрирования метана, этана и других низших алканов является оксид хрома, распределенный на поверхности алюмооксидного носителя. Исследования в направлении увеличения эффективности данной каталитической системы активно проводятся в настоящее время в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова и Химическом институте им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета. К этим исследованиям были подключены и работники УлГУ.

Проводимые исследования показывают, что в процессе дегидрирования эффективность катализаторов определяется состоянием активного компонента – ионов Cr^{3+} , координированных с кислородом в составе фазы оксида хрома (III). Состояние иона Cr^{3+} определяется составом и количеством в ближней и дальних сферах окружающих его ионов. Если в состоянии объемного оксида ион хрома координирован симметричной ближней сферой 6 ионов кислорода, то в гетерофазной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, создаваемой в условиях повышенных температур ситуация меняется. Важнейшими процессами, изменяющими состояния ионов хрома становятся взаимная диффузия ионов через межфазную границу с носителем и возникновение напряженного состояния (деформированного состояния) в тонком поверхностном слое оксида хрома. Такая деформация приводит к изменению симметрии окружающего поля иона и расстояния между ионом и координированными с ним ионами кислорода. Знания о деформациях и напряжениях в слое катализатора используются в квантово-химических расчетах каталитических систем.

Комбинационное рассеяние света (КРС) позволяет непосредственно измерять частоту колебаний кристаллической решетки твердого тела. В кристаллической фазе Cr_2O_3 при атмосферном давлении и комнатной температуре частоты колебаний составляют 528 см^{-1} , 550 см^{-1} , 615 см^{-1} . Зависимость этих частот от величины приложенного внешнего давления известна. Полученные в эксперименте спектры КРС существенно отличались от известных данных для объемных образцов оксида хрома. Экспериментальные результаты удалось описать моделью неоднородного распределения напряжений в активном слое катализатора.

Проведенные исследования позволили установить связь между величиной напряженного состояния в гетерофазной системе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора и его каталитической эффективностью.