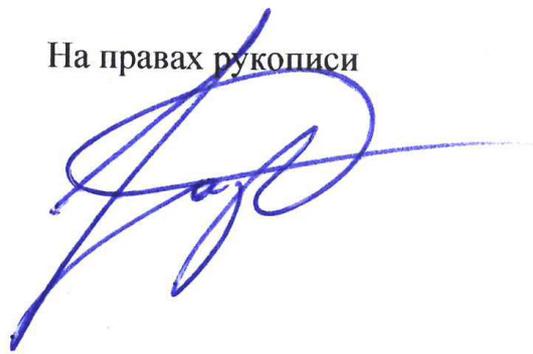


На правах рукописи



Назимов Даниил Андреевич

**Исследование влияния структуры алюмооксидных
носителей на активность и стабильность
алюмохромовых катализаторов стационарного слоя в
реакциях дегидрирования парафинов C₄**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Климов Олег Владимирович

Официальные оппоненты:

Водянкина Ольга Владимировна
доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой физической и коллоидной химии
Национального исследовательского Томского
государственного университета

Пахомов Николай Александрович
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник,
доцент кафедры общей химической технологии и
катализа Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического
университета)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится "16" декабря 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного
совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"__" _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Олефины C_4 - бутадиен-1,3 и изобутилен - являются ценными полупродуктами газохимической промышленности, используемыми в качестве сырья для получения большого числа ценных веществ и материалов, таких как различные полимеры (каучуки общего назначения, пластики), присадки к моторным топливам (метил-трет-бутиловый эфир, изооктан), химикаты (трет-бутиловый спирт, изопрен) и т.д. Основными способами получения легких олефинов являются процессы каталитического крекинга лигроина, газойля, парового пиролиза компонентов попутного нефтяного, природного и сланцевого газов. В последние годы в мировой нефтехимической промышленности наблюдается спад объемов производства олефинов C_4 данными методами вследствие увеличения доли установок пиролиза этана, где выход этих олефинов крайне мал. В этой ситуации становится необходимым целенаправленное получение олефинов такими методами, как каталитическое дегидрирование соответствующих парафинов, в связи с чем разработка новых и усовершенствование существующих технологий дегидрирования, а также методов приготовления катализаторов для этих процессов становится важной проблемой современной нефтехимии. Данная проблема чрезвычайно актуальна для России, где производство синтетических каучуков относится к лидирующим отраслям промышленности, при этом основная доля затрат приходится на производство мономеров (в том числе и методами дегидрирования).

В нескольких промышленных процессах дегидрирование осуществляют с использованием промотированных щелочными металлами нанесенных алюмохромовых катализаторов из-за их высокой активности и селективности. При этом в зависимости от способа реализации процесса используются два типа алюмохромовых катализаторов – микросферические для процесса дегидрирования в кипящем слое и гранулированные для дегидрирования в неподвижном слое в вакууме. На российских заводах по получению изобутилена по процессу FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation) используются алюмохромовые катализаторы отечественного производства, тогда как на трех блоках по получению бутадиена общей мощностью 270 тыс. тонн бутадиена-1,3 в год по процессу Catadiene на предприятиях ООО

«СИБУР Тобольск» и ПАО «Нижнекамскнефтехим» используются импортные катализаторы, не имеющие конкурентоспособных российских аналогов.

Существенным отличием микросферических от гранулированных катализаторов дегидрирования является подверженность первых истиранию в процессе эксплуатации. В результате истирания образуется мелкая фракция катализатора, которая уносится восходящим газовым потоком из реактора. Как следствие, для компенсации потерь катализатора осуществляется непрерывное добавление в реактор порций свежего катализатора. По этой причине существенная часть объема функционирующего катализатора кипящего слоя в любой момент времени представляет собой, по существу, свежий катализатор, не претерпевший изменений в процессах необратимой дезактивации. С другой стороны, катализаторы неподвижного слоя не подвержены истиранию, и изначально загруженный объем катализатора функционирует без обновления до тех пор, пока активность не упадет до экономически неприемлемого уровня вследствие старения катализатора.

Одной из возможных причин отсутствия отечественных алюмохромовых катализаторов неподвижного слоя является отсутствие детального анализа факторов, определяющих активность и стабильность этих катализаторов в условиях длительной эксплуатации. Очевидно, что существует связь между активностью и стабильностью нанесенных алюмохромовых катализаторов и свойствами алюмооксидного носителя. В связи с этим, выявление характеристик алюмооксидных носителей, определяющих активность и стабильность алюмохромовых катализаторов, является актуальной задачей.

Целью работы является выявление связи между структурой алюмооксидных носителей, активностью и стабильностью полученных на их основе алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов C_4 для дальнейшего применения полученных закономерностей при разработке катализаторов дегидрирования в стационарном слое.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния структуры и свойств поверхности алюмооксидных носителей для алюмохромовых катализаторов на состояние

хрома, начальную активность и устойчивость к снижению активности в ходе циклического процесса дегидрирования;

2. Исследование влияния структуры алюмооксидных носителей, полученных из различных гидроксидов алюминия, на устойчивость алюмохромовых катализаторов к необратимой дезактивации в промышленных условиях процесса Catadiene;

3. Исследование влияния состава паровоздушной среды, используемой при прокаливании алюмохромовых катализаторов для снижения количества накапливаемого кокса, на их физико-химические и каталитические характеристики;

4. Осуществление сравнительных испытаний с использованием промышленного сырья алюмохромового катализатора, полученного в соответствии с результатами работы, и промышленного катализатора в условиях вакуумного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3, близких к условиям процесса Catadiene.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что увеличение концентрации льюисовских кислотных центров на поверхности алюмооксидных носителей способствует росту начальной активности алюмохромовых катализаторов дегидрирования и повышению их устойчивости к снижению активности при увеличении количества циклов дегидрирование-регенерация;

2. Впервые, путем проведения дезактивации в промышленных условиях процесса Catadiene серии катализаторов с одинаковым содержанием хрома на основе различных по структуре алюмооксидных носителей, полученных из различных гидроксидов алюминия, установлено, что катализатор с $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя наиболее стабильный в промышленных условиях по сравнению с катализаторами, приготовленными из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$;

3. Определен состав паровоздушной среды, используемой при прокаливании алюмохромовых катализаторов промышленного состава при температуре 750°C , позволяющий значительно снизить количество накапливаемого на катализаторе кокса без существенного снижения каталитической активности.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современного оборудования с высоким уровнем точности измеряемых

параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты проходили экспертизу в научно-исследовательских журналах, рецензируемых ведущими специалистами.

Практическая значимость. Показана двойственная роль льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов дегидрирования. С одной стороны, увеличение концентрации ЛКЦ приводит к интенсификации побочных процессов коксообразования, с другой – способствует формированию активной и стабильной поверхности алюмохромовых катализаторов. Установлено, что $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий развитой удельной поверхностью с высокой плотностью ЛКЦ, является предпочтительным для использования в качестве носителя алюмохромовых катализаторов дегидрирования неподвижного слоя, поскольку позволяет получать высокоактивные катализаторы с высокой стабильностью в промышленных условиях вакуумного дегидрирования н-бутана. В работе проиллюстрирован подход к приготовлению алюмохромовых катализаторов неподвижного слоя на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ для процесса вакуумного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3, которые по своим текстурным, механическим и химическим свойствам близки промышленному катализатору. Результаты сравнительного тестирования катализатора, приготовленного на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, и современного промышленного катализатора с использованием промышленного сырья позволяют утверждать, что катализаторы на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ не уступают промышленному катализатору по активности в превращении н-бутана и характеризуются сопоставимыми с промышленным аналогом выходами бутадиена-1,3.

Таким образом, результаты работы формируют научный задел для разработки отечественных алюмохромовых катализаторов дегидрирования неподвижного слоя.

Методология исследования включала в себя синтез различных алюмооксидных носителей и алюмохромовых катализаторов на их основе, а также каталитические эксперименты на проточных установках с последующей компьютерной обработкой полученных результатов. Носители и катализаторы, исследованные в работе, были охарактеризованы

комплексом физико-химических методов, среди которых: низкотемпературная адсорбция азота, ртутная порометрия, рентгенофазовый анализ, электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, рамановская спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, дифференциальный термический анализ, ядерный магнитный резонанс, температурно-программируемое восстановление, а также методами химического анализа. Во всех перечисленных методах применялось современное научное оборудование.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения состояний поверхностных ионов хрома, начальной каталитической активности и устойчивости к снижению активности в циклическом процессе дегидрирования при варьировании кислотных свойств поверхности алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов дегидрирования с одинаковой поверхностной концентрацией хрома;
2. Результаты исследования влияния структуры алюмооксидных носителей, полученных из различных гидроксидов алюминия, на устойчивость к необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов в условиях промышленного процесса Catadiene;
3. Результаты исследования влияния состава паровоздушной смеси, используемой при приготовлении алюмохромовых катализаторов на стадии прокаливании, на физико-химические и каталитические свойства алюмохромовых катализаторов на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: V Всероссийская научно-молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 15-20 мая 2016, г. Омск; III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», 22-26 мая 2017, г. Нижний Новгород; 8-ой Азиатско-Тихоокеанский конгресс по катализу (APCAT-8), 4-7 августа 2019, г. Бангкок.

Публикации по теме работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, и 3 тезиса докладов.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке цели и задач, решаемых в рамках настоящей работы, самостоятельно проводил эксперименты по приготовлению катализаторов и исследованию каталитической активности, принимал участие в интерпретации и обработке результатов физико-химических исследований, осуществлял оформление результатов в форме устных докладов и публикацию статей в научных журналах.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, трех разделов и выводов. Полный объем работы составляет 133 страницы, включая 58 рисунок и 20 таблиц. Список литературы содержит 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе приведен обзор литературных данных, посвященный способам получения, особенностям строения и функционирования алюмохромовых катализаторов дегидрирования. Литературный обзор состоит из семи основных подразделов. В первом подразделе кратко описаны способы получения различных оксидов алюминия, особенности их строения и термических превращений, а также причины использования в качестве носителей катализаторов. Второй подраздел посвящен анализу литературы по способам приготовления и по строению поверхности окисленных алюмохромовых катализаторов. Отмечен факт зависимости распределения ионов хрома по зарядовым состояниям (Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cr^{5+}) и по степени агломерации (моно- и олигохроматы; изолированные ионы Cr^{3+} , Cr_2O_3 -подобные кластеры и кристаллический $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) от общей поверхностной концентрации Cr (ат. Cr/нм²). В третьем подразделе описаны состояния поверхности алюмохромовых катализаторов на разных стадиях каталитического цикла, включая стадии восстановления, дегидрирования и регенерации. Здесь же рассмотрены вопросы о природе активных центров и структурной чувствительности реакций дегидрирования парафинов, в том числе связанной с изменением природы носителя. В четвертом подразделе приведены литературные данные касательно влияния структуры алюмооксидных носителей в катализаторах на распределение хрома по состояниям и на величину проявляемой каталитической активности. Отмечен факт недостаточной изученности влияния структуры Al_2O_3 на

характеристики катализаторов. Пятый подраздел посвящен анализу литературных данных по особенностям длительной эксплуатации алюмохромовых катализаторов и ее зависимости от структуры носителя. Здесь обсуждены причины необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов при длительной эксплуатации и проблематика, связанная с недостаточной изученностью эффективности различных алюмооксидных носителей в обеспечении стабильности катализаторов. Отмечен факт использования различными исследователями подхода по сравнению относительной устойчивости катализаторов к необратимой дезактивации путем их прокаливания при высокой температуре (~800-1200°C). В шестом подразделе рассмотрены способы увеличения селективности алюмохромовых катализаторов и уменьшения выходов кокса для снижения риска преждевременной дезактивации. В частности, отмечено, что повышение селективности алюмохромовых катализаторов путем их прокаливания в паровоздушной среде слабо изучено в литературе. В седьмом подразделе описаны особенности гранулированных алюмохромовых катализаторов, обусловленные технологическим исполнением процессов дегидрирования в стационарном слое, в том числе критерии на текстурные (удельная поверхность, распределение пор) и механические характеристики (прочность, насыпная плотность).

В заключении первого раздела выделены главные вопросы, требовавшие решения, и обоснованы цели и задачи диссертационной работы.

Во **втором разделе** представлена методическая часть, в которой перечислены использовавшиеся в работе материалы, описаны методики приготовления алюмооксидных носителей и катализаторов на их основе, а также методики исследования образцов различными физико-химическими методами. Детально описаны условия проведения модельных каталитических экспериментов на фракции катализаторов по дегидрированию изобутана и н-бутана в циклическом режиме, а также условия осуществления длительного сравнительного тестирования гранулированных катализаторов в процессе дегидрирования смесевой бутан-бутиленовой фракции (ББФ) с использованием промышленного сырья.

В **третьем разделе** представлены результаты, полученные в ходе решения поставленных задач, и обсуждение этих результатов. В *подразделе*

3.1 исследовано влияния структуры и свойств поверхности алюмооксидных носителей на состояние хрома в алюмохромовых катализаторах с одинаковой поверхностной концентрацией Cr и на их активность. Для этого путем пропитки носителей по влагоемкости водным раствором CrO₃ была приготовлена серия катализаторов с концентрацией хрома 4.2-4.6 ат. Cr/нм², отличающихся кристаллической структурой алюмооксидных носителей. В общей сложности были использованы пять носителей – γ-Al₂O₃, δ-Al₂O₃, (δ+θ)-Al₂O₃ и η-Al₂O₃, θ-Al₂O₃, полученные варьированием условий термической обработки гидроксидов алюминия псевдобемитной и байеритной структуры, соответственно. γ-Al₂O₃ и η-Al₂O₃ прокалены при 700°C, δ-Al₂O₃ и θ-Al₂O₃ – при 950°C, (δ+θ)-Al₂O₃ – при 1000°C.

Методом ИК спектроскопии было установлено, что типы ОН-групп идентичны для использованных носителей, однако их относительная концентрация зависит от структуры Al₂O₃. Количественный анализ ИК-спектров адсорбированного на оксидах алюминия СО позволил установить, что поверхностная концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ/нм²) в полученных из байерита носителях выше, чем в оксидах алюминия, приготовленных из псевдобемита. В то же время, концентрация ЛКЦ увеличивается с ростом температуры прокаливания носителя из одного гидроксидного предшественника.

Согласно результатам окислительно-восстановительного титрования, содержание (в ат. Cr/нм²) как шестивалентного, так и трёхвалентного хрома (в пределах погрешности) одинаково для всех катализаторов (Таблица 1).

Таблица 1 - Данные по химическому составу и текстурным характеристикам катализаторов, исследованных в *подразделе 3.1*.

Катализатор	СБЭТ носителя, м ² /г	СБЭТ катализатора, м ² /г	Cr _{общ} , масс. %	[Cr _{общ}], ат./нм ²	Cr ⁶⁺ , масс. %	[Cr ⁶⁺], ат./нм ²
CrO _x /γ-Al ₂ O ₃	172	167	6.1	4.2	2.8	1.9
CrO _x /δ-Al ₂ O ₃	124	124	4.5	4.2	2.0	1.9
CrO _x /(δ+θ)-Al ₂ O ₃	110	108	4.1	4.4	1.8	1.9
CrO _x /η-Al ₂ O ₃	145	133	5.3	4.6	2.2	1.9
CrO _x /θ-Al ₂ O ₃	94	95	3.7	4.5	1.4	1.7

По данным азотной порометрии нанесение активного компонента на носители не приводит к изменению удельной поверхности (в пределах погрешности метода БЭТ). Иными словами, закупоривания пор носителя соединениями хрома не происходит. Частицы Cr^{3+}O_x и Cr^{6+}O_x находятся в высокодисперсном состоянии, поскольку на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, принадлежащие $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и CrO_3 (Рисунок 1). Степень олигомеризации поверхностных хромат-ионов, по данным рамановской спектроскопии, практически не зависит от типа алюмооксидного носителя.

Информация о парамагнитных ионах хрома получена с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). По данным ЭПР, содержание ионов Cr^{5+} составляет 0.8-1.0 отн.% вне зависимости от типа носителя (Рисунок 2а), а относительное содержание магнитно-изолированных и слабо взаимодействующих ионов Cr^{3+} уменьшается в последовательности $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CrO}_x/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{CrO}_x/(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CrO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ как для прокаленных, так и для восстановленных катализаторов (Рисунки 2а и 2б). Иными словами, относительное содержание ионов Cr^{3+} в составе относительно крупных Cr_2O_3 -подобных кластеров выше в случае катализаторов на основе носителей, полученных из байерита, и увеличивается с ростом температуры прокаливания Al_2O_3 .

Таким образом, в алюмохромовых катализаторах с 4.2-4.6 ат. Cr/нм² на основе различных оксидов алюминия хромоксидные частицы аморфны, при этом ионы хрома обладают одинаковым распределением по зарядовым состояниям, а хромат-ионы характеризуются примерно одинаковой степенью

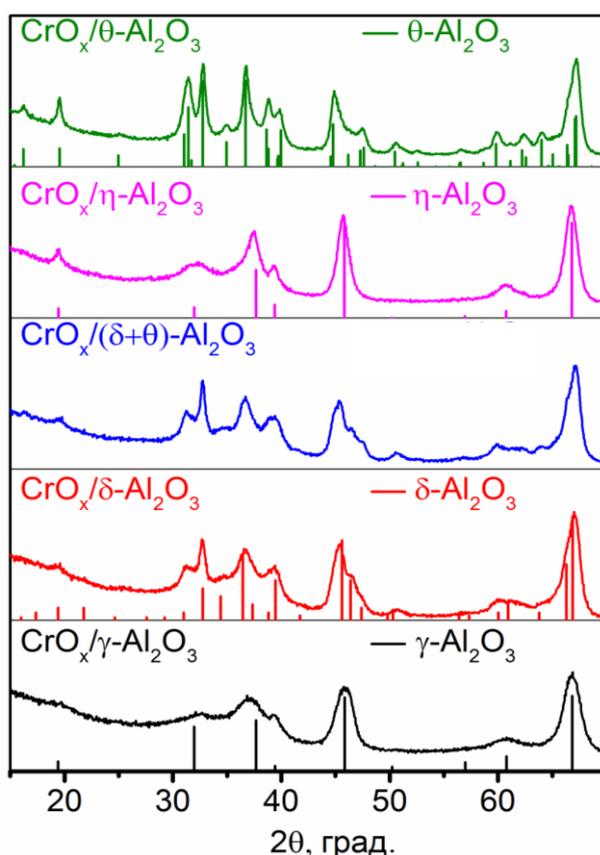


Рисунок 1 – Рентгенограммы катализаторов с 4.2-4.6 ат. Cr/нм² на основе различных Al_2O_3 .

олигомеризации. Однако имеются различия, связанные с агломерацией ионов Cr^{3+} на поверхности катализаторов.

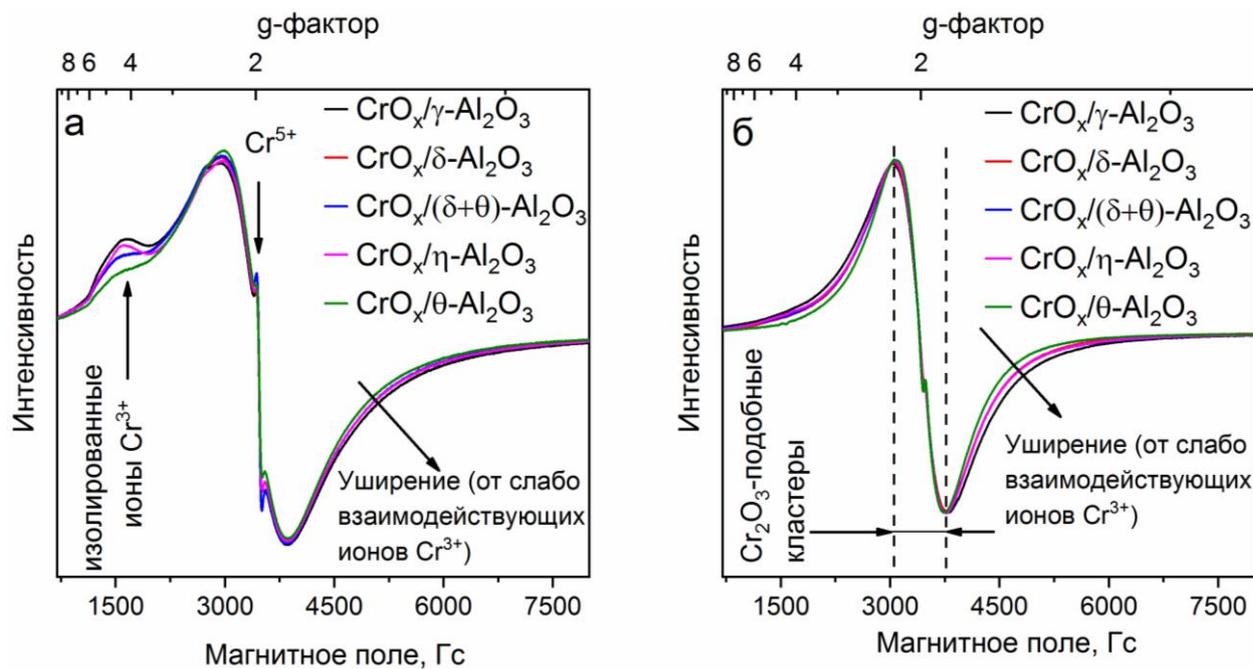


Рисунок 2 - Спектры ЭПР прокаленных катализаторов (а) и разностные спектры между спектрами восстановленных в токе H_2 при 570°C и прокаленных катализаторов (б).

Испытания катализаторов проводили в реакции дегидрирования изобутана при 570°C в циклическом режиме. Каталитический цикл состоял из восстановления катализатора, стадии дегидрирования и регенерации с промежуточной продувкой азотом (Рисунок 3а). Длительность испытаний - 20 циклов дегидрирование – регенерация. Тестирование выявило, что скорость образования изобутилена и количество накапливаемого на катализаторах кокса в ходе стадии дегидрирования на первом каталитическом цикле увеличиваются а) при переходе от катализаторов, приготовленных из псевдобемита, к катализаторам из байерита; б) при увеличении температуры прокаливания носителей из одного предшественника (Рисунок 3б). Та же закономерность характерна для устойчивости катализаторов к снижению активности. Например, скорость образования изобутилена на 20-ом цикле составляет 83 % от скорости на первом цикле в случае $\text{CrO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а для катализатора $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эта величина составляет 63 %. На основании результатов каталитических испытаний и ИК-спектроскопического исследования, а также данных ЭПР

сделан вывод, что увеличение концентрации ЛКЦ на поверхности носителей способствует увеличению степени покрытия поверхности катализаторов относительно крупными Cr_2O_3 -подобными кластерами, на поверхности которых находятся наиболее активные ионы Cr^{3+} . Была предложена модель, согласно которой ЛКЦ оксидов алюминия закрепляют на поверхности Cr^{3+}O_x -частицы. В рамках предложенной модели снижение активности при увеличении количества циклов объясняется снижением парциальной поверхности относительно крупных Cr_2O_3 -подобных кластеров вследствие их спекания и, частично, внедрением ионов Cr^{3+} в объем носителя. В связи с этим, повышение плотности центров закрепления Cr^{3+}O_x на поверхности носителя способствует формированию более устойчивой поверхности катализатора.

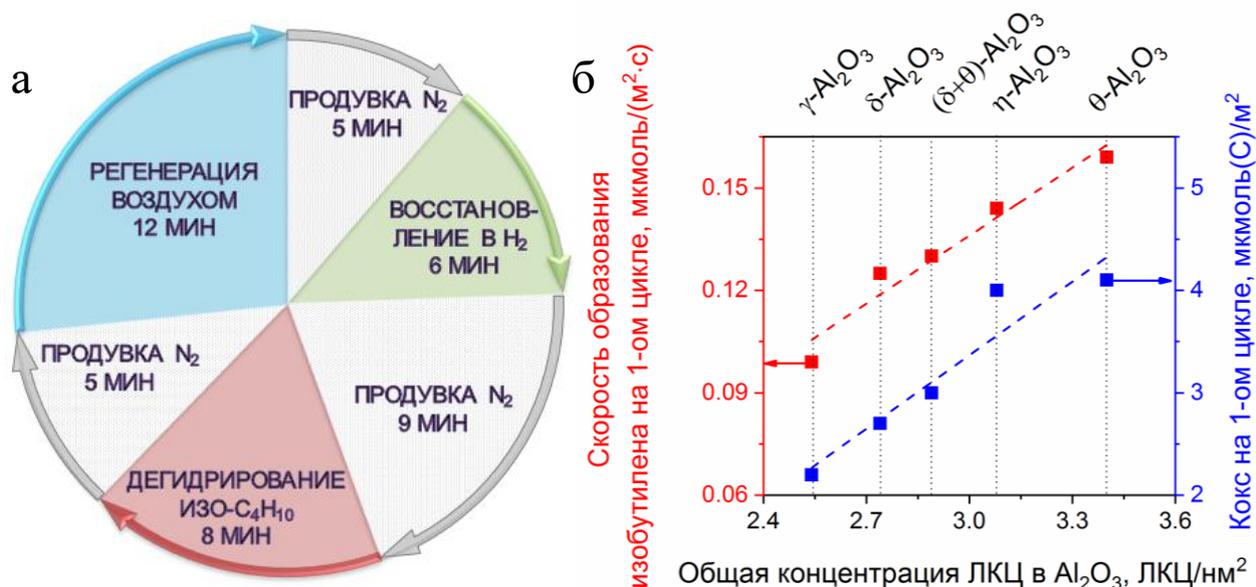


Рисунок 3 – Структура каталитического цикла *подраздела 3.1* (а), б – зависимость скорости образования изобутилена на катализаторах и количества накапливаемого кокса на первом каталитическом цикле от плотности ЛКЦ в носителе. Условия реакции: фракция 0.25-0.5 мм, сырье - изо- C_4H_{10} : N_2 = 1 : 4, конверсия изобутана на 1 цикле составляет 34-37 мол. %.

Таким образом, результаты *подраздела 3.1* выявили двойственную природу ЛКЦ алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов. С одной стороны, они способствуют повышению коксообразующей способности, а с другой – повышают начальную активность катализаторов и их стабильность в циклических условиях эксплуатации.

В *подразделе 3.2* исследовано влияние структуры алюмооксидных носителей (γ -, η - и χ - Al_2O_3), полученных из разных гидроксидов алюминия (псевдобемита, байерита и гиббсита, соответственно) на устойчивость к необратимой дезактивации (старению) алюмохромовых катализаторов, соответствующих промышленным катализаторам по содержанию хрома, в условиях промышленного процесса вакуумного дегидрирования н-бутана в бутadiен-1,3 (процесс Catadiene). Для этого три катализатора промышленного зepнения - $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CrO}_x/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ - загружали в металлические корзины объемом 2 л в смеси с инертным теплоносителем, затем корзины помещали в промышленный реактор в верхнюю часть слоя промышленного катализатора. Через один год корзины вынимали, гранулы катализатора отделяли от инертного теплоносителя и использовали для изучения свойств в сравнении со свежими катализаторами.

Химический анализ выявил, что старение в промышленных условиях не приводит к изменению содержания Cr (Таблица 2). В результате дезактивации наблюдается значительное снижение удельной поверхности и прочности катализаторов на раздавливание, при этом наибольшая остаточная удельная поверхность и прочность наблюдаются у катализатора на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. С другой стороны, при прокаливании свежих катализаторов при температуре более 800°C наиболее устойчивая к спеканию текстура характерна для катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2 - Характеристики катализаторов до и после необратимой дезактивации в промышленных условиях (*подраздел 3.2*).

Катализатор	Содержание хрома, масс. %	SБЭТ, м ² /г		Прочность, МПа	
		До	После	До	После
$\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.8±0.2	109	33	10.1	2.5
$\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.6±0.2	101	37	12.7	5.7
$\text{CrO}_x/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.9±0.2	82	25	15.9	3.8

В результате старения в промышленных условиях происходят существенные изменения в фазовом составе катализаторов: на рентгенограммах рефлексы от алюмооксидных носителей и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ значительно уменьшаются по интенсивности, в то же время возникают новые рефлексы, которые относятся к твердым растворам $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$ (Рисунок 4).

По данным рентгенофазового анализа наиболее устойчивым к твердофазному взаимодействию между Cr_2O_3 и Al_2O_3 является катализатор $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, поскольку в нем остается значительное количество непрореагировавших $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Данный вывод был подтвержден методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Было установлено, что при температуре прокаливания свежих катализаторов выше 800°C катализатор $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее устойчивым к фазовым превращениям, включающим превращение носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое не характерно для дезактивации катализаторов в промышленных условиях. Иными словами, режим необратимой дезактивации в промышленных условиях не эквивалентен режиму искусственной дезактивации, заключающейся в высокотемпературной ($>800^\circ\text{C}$) термообработке свежих катализаторов, зачастую применяемой для сравнения устойчивости алюмохромовых катализаторов к старению.

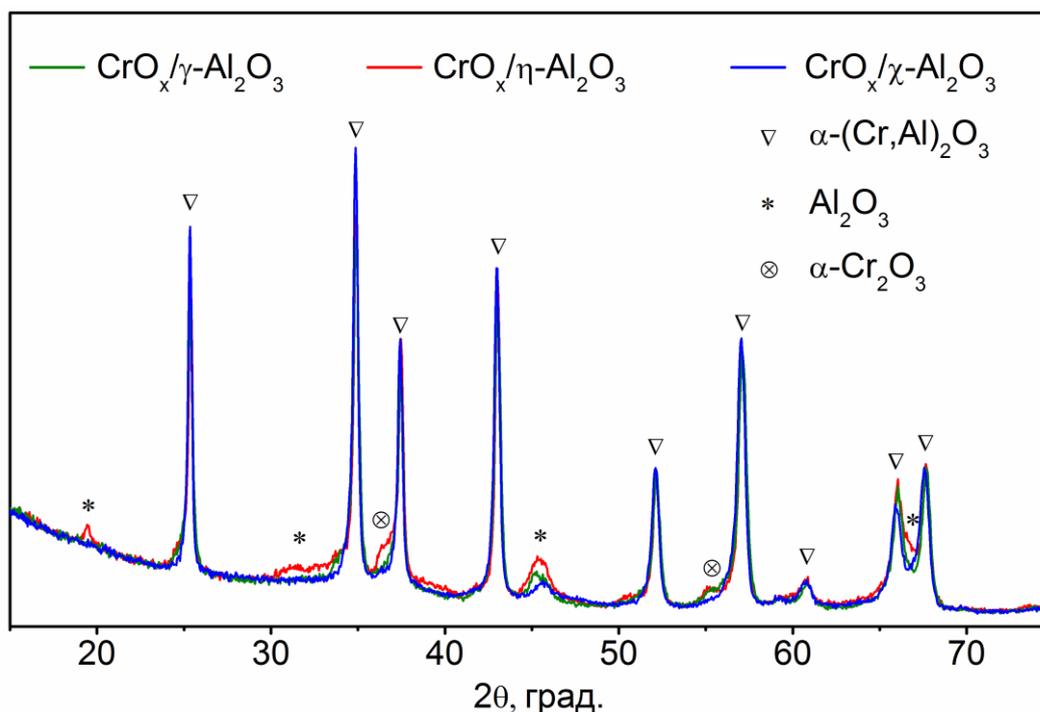


Рисунок 4 – Рентгенограммы катализаторов с 14-15 масс. % после необратимой дезактивации в промышленных условиях в течение 1 года.

Испытания катализаторов проводили в реакции дегидрирования изобутана при 520 , 540 , 560 и 580°C в циклическом режиме. Каталитический цикл состоял из стадий дегидрирования и регенерации с продувкой азотом между стадиями и при переходе между двумя температурными режимами

(Рисунок 5а). Длительность испытаний - 20 циклов дегидрирование–регенерация. Активность исследовали, начиная с самой низкой и заканчивая самой высокой температурой, с пятью циклами на каждую температуру. Тестирование показало, что как в свежем, так и дезактивированном виде наиболее активным катализатором является катализатор на основе η - Al_2O_3 , причем отношения скоростей образования изобутилена на дезактивированных катализаторах к скоростям на соответствующих свежих катализаторах снижаются в последовательности $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CrO}_x/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 5б). Таким образом, результаты каталитических и физико-химических исследований согласуются в том, что катализатор дегидрирования, полученный с использованием η - Al_2O_3 , является наиболее стабильным в промышленных условиях.

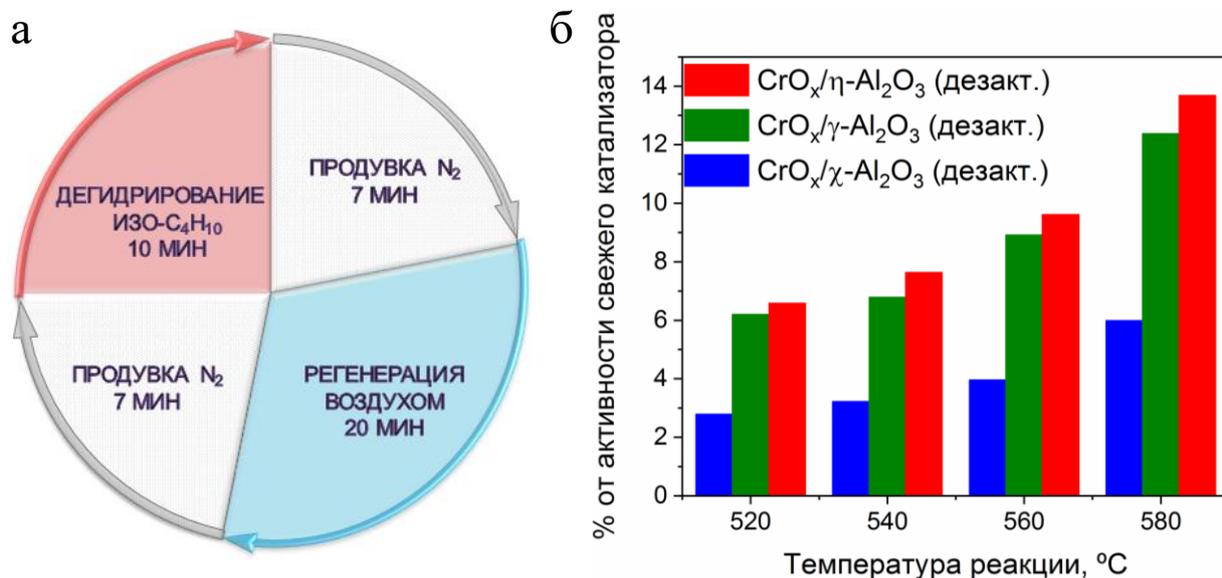


Рисунок 5 – Структура каталитического цикла *подраздела 3.2* (а), б – доля активности дезактивированных катализаторов от активности соответствующих свежих катализаторов. Условия реакции: масса катализатора 0.500 г, фракция 0.25-0.5 мм, сырье - изо-С₄Н₁₀ : N₂ = 1 : 1, скорость подачи сырья 160 мл/мин.

Поскольку превращение γ -, η -, χ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 сопровождается перестройкой катионной подрешетки, было необходимо установить, есть ли зависимость степени превращения алюмохромовых катализаторов в твердые растворы α -(Cr,Al)₂O₃ от распределения Al^{3+} по пустотам в анионной подрешетке алюмооксидных носителей. Исследование носителей методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ²⁷Al при вращении под магическим углом позволило установить, что относительная устойчивость

соответствующих алюмохромовых катализаторов не зависит от распределения ионов Al^{3+} в кислородной решетке Al_2O_3 , поскольку соотношение ионов Al^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях одинаково для $\eta-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. С другой стороны, относительная устойчивость алюмохромовых катализаторов к необратимой дезактивации может коррелировать с относительной устойчивостью носителей к превращению в $\alpha-Al_2O_3$. В соответствии с результатами исследования носителей методом дифференциального термического анализа, энергия активации превращения носителей в $\alpha-Al_2O_3$ уменьшается в последовательности $\gamma-Al_2O_3 > \eta-Al_2O_3 > \chi-Al_2O_3$, что также не объясняет причину более высокой устойчивости к старению катализатора на основе $\eta-Al_2O_3$. Было предположено, что причиной стабильности катализатора $CrO_x/\eta-Al_2O_3$ является относительно высокая стабильность его текстуры в условиях процесса Catadiene.

В *подразделах 3.1 и 3.2* показано, что использование гидроксида алюминия байеритной структуры позволяет получать алюмооксидные носители с высокой плотностью льюисовских кислотных центров, которые способствуют формированию высокоактивной поверхности алюмохромовых катализаторов, характеризующихся высокой устойчивостью к необратимой дезактивации в условиях процесса Catadiene. Однако ЛКЦ также способствуют интенсивному образованию кокса. В связи с этим, в *подразделе 3.3* исследовано влияние паровоздушной обработки, эффективной в снижении коксообразования, на характеристики алюмохромового катализатора промышленного химического состава на основе $\eta-Al_2O_3$. Для этой цели был приготовлен катализатор с 12-13 масс. % Cr и небольшими количествами Na и Zr (в соответствии с патентом США № 8680357), содержащий в качестве носителя $\eta-Al_2O_3$. В ходе приготовления на стадии прокаливания при $750^\circ C$ через слой катализатора пропускали паровоздушную смесь, содержащую 0 - 80 об. % водяного пара.

Согласно результатам химического анализа (Таблица 3), варьирование состава прокалочной атмосферы не приводит к изменению общего содержания хрома (а также к изменению содержания Na и Zr). С другой стороны, с увеличением объемной доли водяного пара происходит снижение содержания шестивалентного хрома, обусловленное его восстановлением в

Cr^{3+} . Резкое уменьшение содержания Cr^{6+} происходит при концентрации пара, равной 10 об. %; дальнейшее ее увеличение влияет несущественно на содержание Cr^{6+} . Согласно данным температурно-программируемого восстановления, уменьшение содержания Cr^{6+} происходит за счет восстановления преимущественно олигомерных хромат-ионов. Обнаружено, что воздействие паровоздушной среды не приводит к существенному изменению текстурных характеристик по сравнению с прокаленным на воздухе катализатором (Таблица 3). Наблюдается незначительное снижение удельной поверхности – на 10 отн. % при 80 об. % пара. В то же время, объем мезопор катализатора не зависит от содержания пара.

Таблица 3 - Характеристики катализаторов, прокаленных при 750°C в течение 4 часов в паровоздушной среде варьируемого состава (подраздел 3.3).

Содержание водяного пара, об. %	Данные хим. анализа, масс. %				Текстурные данные	
	Общее содержание Cr	Cr^{6+}	Na	Zr	S _{БЭТ} , м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г
0	12.7	1.4	0.25	0.22	99	0.22
10	13.1	0.8	0.26	0.22	93	0.23
20	12.8	0.7	0.24	0.17	93	0.23
40	12.8	0.7	0.26	0.22	92	0.23
60	12.9	0.7	0.23	0.21	91	0.23
80	12.9	0.6	0.26	0.22	90	0.23

По данным рентгенофазового анализа (Рисунок 6) варьирование содержания пара при прокаливании не изменяет фазовый состав – во всем исследуемом диапазоне состава прокалочной атмосферы катализатор представляет собой смесь фаз $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (с небольшим количеством $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Увеличение содержания пара с 0 об. % до 10-20 об.% приводит к значительному увеличению интенсивности рефлексов от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Повышение концентрации в катализаторе $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ связано с кристаллизацией аморфного оксида хрома (III), что подтверждено методом электронной спектроскопии диффузного отражения.

Испытания катализаторов проводили в реакции дегидрирования н-бутана при 593°C в циклическом режиме. Каталитический цикл состоял из восстановления катализатора, стадии дегидрирования и регенерации с

промежуточной продувкой азотом (Рисунок 7а). Длительность испытаний составляла 24 цикла дегидрирование – регенерация.

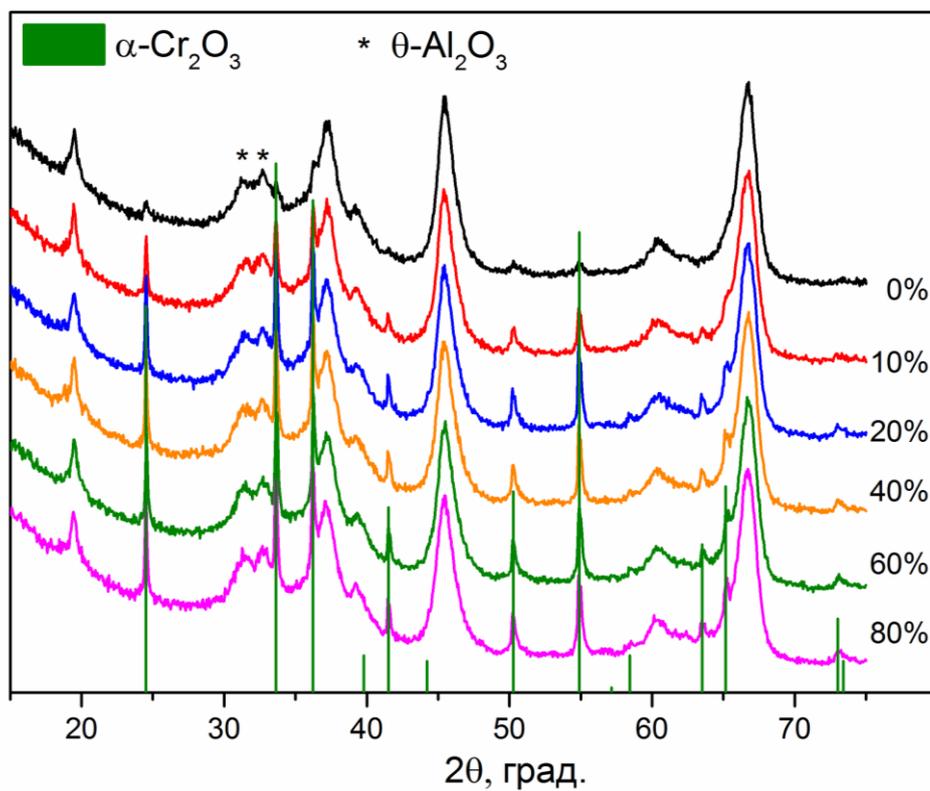


Рисунок 6 - Рентгенограммы катализаторов, прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об.%) в течение 4 часов.

Тестирование катализаторов показало, что введение в атмосферу прокаливания 10 об. % водяного пара не приводит к существенным изменениям конверсии н-бутана и выхода бутадиена-1,3 (а также выходов бутиленов) по сравнению с прокаленным на воздухе катализатором (Рисунки 7б и 7в). Повышение содержания пара более 10 об. % ведет как к уменьшению начальных значений конверсии н-бутана и выходов бутадиена-1,3, так и к увеличению скорости снижения данных параметров при увеличении количества циклов дегидрирование-регенерация. Снижение начальной активности катализаторов обусловлено кристаллизацией аморфного оксида хрома (III), а увеличение скорости снижения параметров активности – дальнейшим снижением парциальной поверхности Cr₂O₃.

С другой стороны, введение 10 об.% пара приводит к уменьшению количества накапливаемого кокса на ~60 отн. % по сравнению с прокаленным на воздухе катализатором (Рисунок 7г). Дальнейший рост

концентрации пара не приводит к существенному снижению количества образующегося кокса.

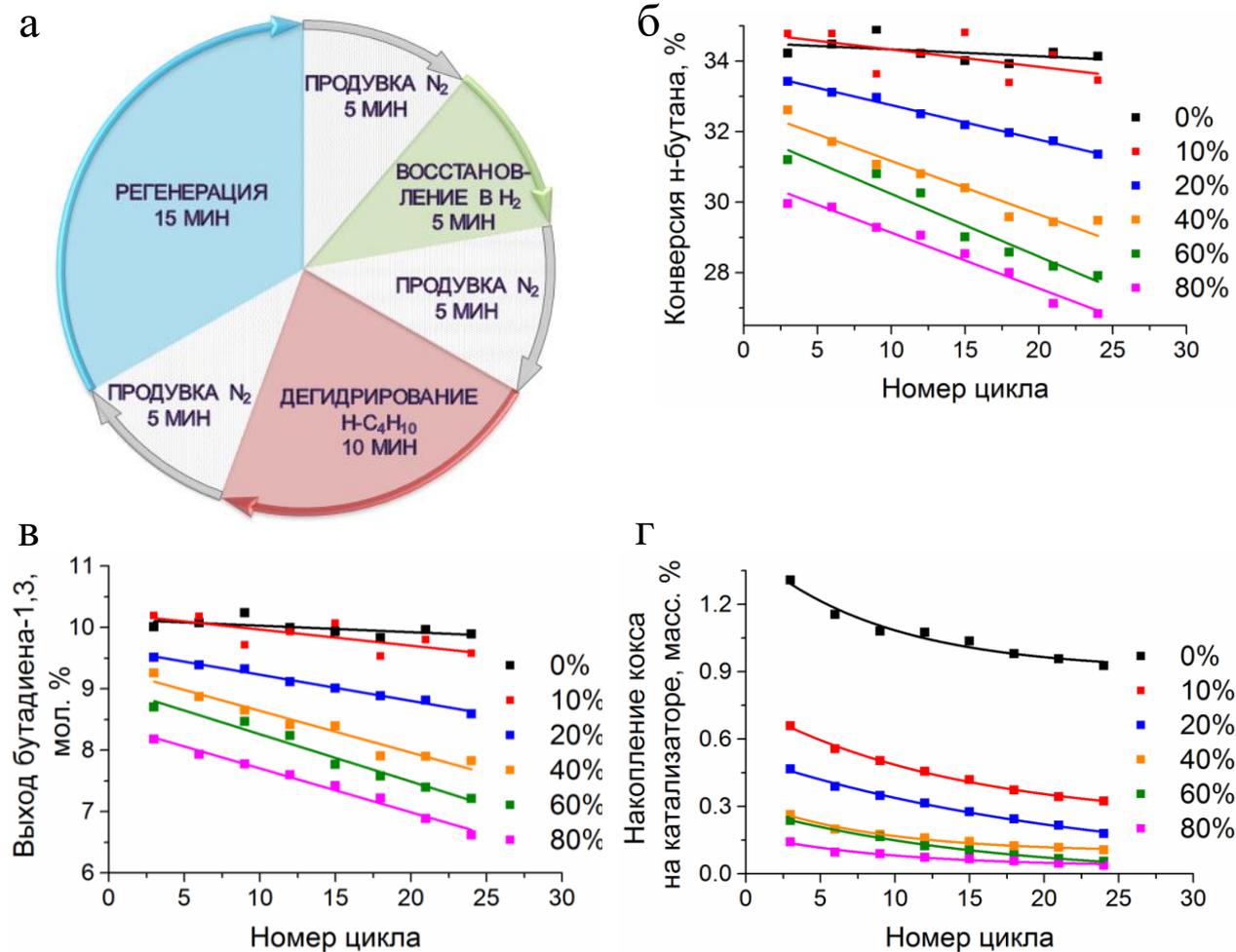


Рисунок 7 – Структура каталитического цикла *подраздела 3.3* (а) и параметры активности катализаторов, прокаленных при 750°C в паровоздушной среде с различным содержанием пара (об.%): конверсия н-бутана (б), выход бутадиена-1,3 (в), накопление кокса (г). Условия реакции: масса катализатора 0.380 г, фракция 0.25-0.5 мм, сырьё - н-С₄H₁₀ (12.9 об.%) в He, скорость подачи сырья 150 мл/мин.

Таким образом, было установлено, что повышение содержания пара в прокалочной атмосфере приводит к: 1) снижению содержания Cr⁶⁺ вследствие восстановления олигохромат-ионов в Cr³⁺ без изменения химического состава катализатора; 2) незначительному уменьшению удельной поверхности катализатора; 3) кристаллизации аморфного оксида хрома (III) в α-Cr₂O₃; 4) снижению начальной конверсии н-бутана и начальных выходов бутиленов и бутадиена-1,3 при дегидрировании н-бутана при 593°C; 5) повышению скорости снижения параметров каталитической активности при 593°C с увеличением количества циклов реакция-

регенерация; б) понижению количества накапливаемого на катализаторе кокса. Наиболее сильные изменения в физико-химических свойствах происходят при увеличении содержания пара до 10-20 об.%. При 10 об. % пара удается существенно снизить количество накапливаемого кокса (на ~60 отн. %) без значительного ухудшения выходов целевого продукта дегидрирования н-бутана – бутадиена-1,3.

Практическая значимость полученных результатов продемонстрирована в *подразделе 3.4*, в котором было проведено длительное сравнительное тестирование современного промышленного гранулированного алюмохромового катализатора и катализатора $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащего небольшие количества Na и Zr (в соответствии с патентом США № 8680357), полученного с использованием байерита в качестве предшественника носителя и прокаленного в паровоздушной среде с 10 об. % пара при 750°C. Формовка гранул носителя из байерита была осуществлена с использованием выгорающей добавки (древесной муки) и связующего (псевдобемита). Модифицирование состава порошка при формовании позволило приготовить прочный катализатор с высоким объемом макропор с диаметром ~0.3-2 мкм, необходимым для эффективного использования внутренней поверхности в условиях эксплуатации (Таблица 4). Из Таблицы 4 видно, что приготовленный катализатор $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется близкими с промышленным катализатором физико-химическими и механическими свойствами.

Каталитический цикл сравнительных испытаний (Таблица 5) имеет близкую к промышленному циклу структуру. В частности, объемные скорости подачи сырья на стадиях дегидрирования и регенерации полностью соответствуют процессу Catadiene. В качестве сырья использовалась смесевая бутан-бутиленовая фракция (ББФ), полученная смешением н-бутана и рецикловой ББФ, которые были отобраны на заводской площадке процесса Catadiene. Продолжительность испытаний составляла 1600 циклов реакция-регенерация, что соответствует 25 дням непрерывного тестирования. При тестировании применялась процедура медленного подъема температуры до 580°C (3°C в сутки с 533°C); аналогичная процедура реализуется в промышленном процессе Catadiene.

Таблица 4 – Сравнение характеристик катализатора $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (подраздел 3.4) и промышленного катализатора стационарного слоя.

Параметр	Катализатор	
	$\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Промышленный катализатор
Размер цилиндрических гранул, мм	Диаметр – 3.0-3.2 Длина – 4.4-6.6	Диаметр – 2.9-3.2 Длина – 3.1-4.7
Насыпная плотность, кг/л	0.92	0.96
СБЭТ, м ² /г	99	93
Общий объем пор, см ³ /г	0.35	0.31
Объем пор с диаметром >0.3 мкм, см ³ /г	0.09	0.09
Прочность на раздавливание по образующей, МПа	7.7	8.0-8.4
Содержание Cr, масс. %	12.3	12.6

Таблица 5 - Структура каталитического цикла при сравнительном тестировании катализаторов (объем катализатора -14 см³) дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3 (подраздел 3.4).

Стадия цикла	Параметры тестирования		
	Расходы веществ	Длительность, мин	Давление, бар
Восстановление	Ar – 4.5 л/ч H ₂ – 3.1 л/ч н-С ₄ H ₁₀ – 0.5 л/ч	1.2	0.2
Дегидрирование	ББФ - 5.6 л/ч н-С ₄ H ₁₀ 1.6 л/ч	7	0.2
Продувка	Ar 20 л/ч	2.3	1
Пропарка	Ar 20 л/ч H ₂ O 13 мл/ч	1.3	1
Продувка	Ar 50 л/ч	2.3	1
Регенерация	Воздух 72 л/ч	7	1.0-1.3
Продувка	Ar 50 л/ч	1	1

При тестировании наблюдалось снижение конверсии н-бутана с повышением температуры тестирования до 540-550°C, обусловленное стабилизацией поверхности катализаторов (которая сопровождается спеканием поверхности Cr₂O₃). При дальнейшем повышении температуры до 580°C происходит рост значений конверсии н-бутана вследствие увеличения равновесной степени превращения, а также роста констант скоростей дегидрирования (Рисунок 8а). По этим же причинам выходы бутадиена-1,3 на пропущенное сырье монотонно увеличиваются с повышением температуры (Рисунок 8б).

Сравнительные испытания показали, что полученный катализатор CrO_x/η-Al₂O₃ не уступает промышленному по активности в превращении н-бутана и характеризуется сопоставимыми с промышленным катализатором выходами бутадиена-1,3. Значения выходов бутадиена-1,3 на пропущенное сырье и на превращенную ББФ, а также значения выходов кокса в диапазоне 1400-1600 циклов при тестировании промышленного катализатора и CrO_x/η-Al₂O₃ при температуре 580°C отличаются менее чем на 6 отн. % (Таблица 6).

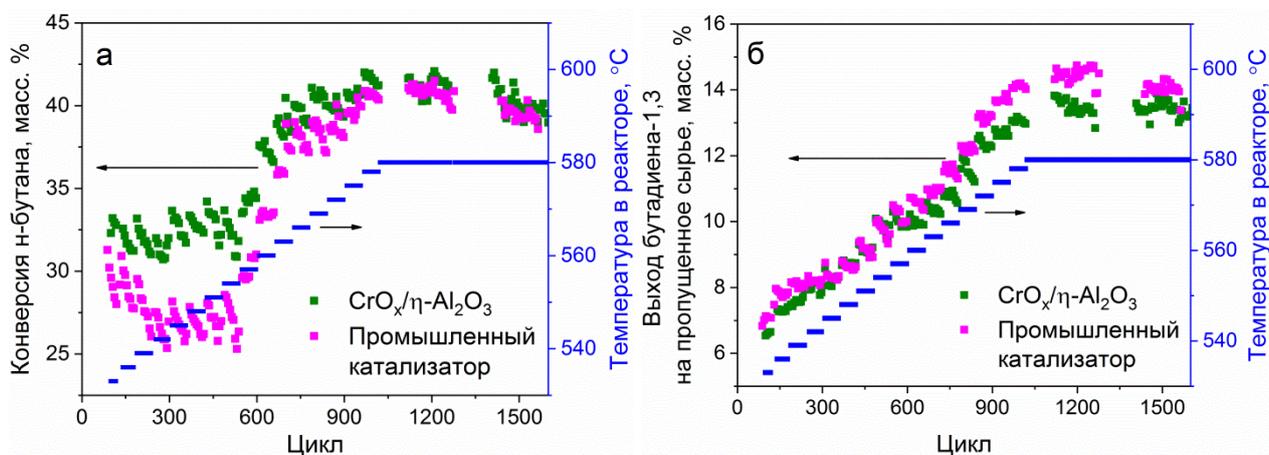


Рисунок 8 - Конверсия н-бутана (а) и выход бутадиена-1,3 на пропущенное сырье (б) на катализаторе CrO_x/η-Al₂O₃ и на промышленном катализаторе при тестировании в условиях, близких условиям процесса Catadiene.

Таким образом, показано, что при использовании байерита в качестве предшественника алюмооксидного носителя можно получить катализатор на основе η-Al₂O₃, близкий по своим физико-химическим и каталитическим характеристикам промышленному катализатору.

Таблица 6 - Сравнение параметров активности катализатора $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и промышленного катализатора в диапазоне 1400-1600 циклов при температуре тестирования 580°C .

Параметр	Значение параметра	
	$\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Промышленный катализатор
Выход бутадиена-1,3 на пропущенное сырье, масс. %	13.4	14.0
Выход бутадиена-1,3 на превращенную ББФ, масс. %	71.2	73.0
Конверсия н-бутана, масс. %	40.1	39.5
Выход кокса, масс. %	1.8	1.7

ВЫВОДЫ:

1. Показана двойственная роль льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) алюмооксидных носителей алюмохромовых катализаторов дегидрирования с поверхностной концентрацией хрома $4.2\text{-}4.6 \text{ ат. Cr/нм}^2$. С одной стороны, увеличение концентрации ЛКЦ приводит к интенсификации побочных процессов коксообразования, с другой – способствует формированию активных Cr_2O_3 -подобных кластеров, что влечет за собой увеличение активности катализаторов и их стабильности. Предложена модель, согласно которой ЛКЦ на поверхности Al_2O_3 выступают в качестве центров закрепления частиц Cr^{3+}O_x ;
2. Обнаружена корреляция между концентрацией льюисовских кислотных центров на поверхности алюмооксидных носителей и начальной активностью алюмохромовых катализаторов, и их устойчивостью к снижению активности в реакции дегидрирования изобутана при увеличении количества циклов реакция-регенерация (при длительности эксперимента 20 циклов);
3. Исследовано влияние структуры алюмооксидного носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) в катализаторах с близким к промышленным катализаторам содержанием Cr (14-15 масс. %) на устойчивость к необратимой дезактивации в промышленных условиях процесса вакуумного дегидрирования н-бутана в бутадиен в неподвижном слое (процесс Catadiene) в течение 1 года. Установлено, что наиболее устойчивым катализатором

является катализатор с $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя. Определено, что наибольшая устойчивость катализатора $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлена наименьшей его подверженностью процессам спекания и образования твердых растворов $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CrO}_x/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме этого, показано, что катализатор на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ наиболее активен в реакции дегидрирования изобутана как в свежем, так и в состаренном состоянии;

4. Установлена неэквивалентность режима необратимой дезактивации в промышленных условиях процесса вакуумного дегидрирования н-бутана режиму искусственной дезактивации, заключающейся в высокотемпературной ($>800^\circ\text{C}$) термообработке свежих катализаторов. Особенностью старения катализаторов в промышленных условиях является то, что температура промышленного процесса низка для активации фазовых переходов в носителе, но длительность процесса достаточно высока для образования твердых растворов $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$;

5. Установлено, что относительная устойчивость к необратимой дезактивации в промышленных условиях алюмохромовых катализаторов на основе различных оксидов алюминия не зависит от распределения ионов Al^{3+} в кислородной решетке исходных оксидов алюминия (по данным ^{27}Al ЯМР ВМУ), а также от энергии активации образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из алюмооксидных носителей (по данным ДТА);

6. Установлено, что при обработке в паровоздушной среде при 750°C алюмохромовых катализаторов промышленного состава происходит восстановление поверхностных олигохромат-ионов в Cr^{3+} и увеличение содержания $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в результате кристаллизации аморфного оксида хрома (III). Показано, что при 10 об. % водяного пара в паровоздушной среде значительно снижается количество накапливаемого на катализаторах кокса без существенного снижения каталитической активности по сравнению с прокаленным на воздухе катализатором;

7. Путем осуществления сравнительных испытаний длительностью 1600 циклов реакция-регенерация с использованием промышленного сырья в условиях вакуумного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3, близких к условиям процесса Catadiene, продемонстрирована возможность приготовления гранулированных алюмохромовых катализаторов

дегидрирования неподвижного слоя на основе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующихся сравнимой с промышленным катализатором каталитической активностью.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Nazimov D.A. Screening of Granulated Catalysts for the Dehydrogenation of Light C4 Paraffins / Nazimov D.A., Klimov O. V., Noskov A.S. // Catalysis in Industry – 2018. – Т. 10 – № 2 – С.110–114.
2. Nazimov D. The effect of transition alumina (γ -, η -, χ - Al_2O_3) on the activity and stability of chromia/alumina catalysts. Part I: Model catalysts and aging conditions / Nazimov D., Klimov O., Trukhan S., Cherepanova S., Prosvirin I., Noskov A. // Energy Technology – 2018. – Т. 7 – № 4 – С.1800735.
3. Nazimov D. The effect of transition alumina (γ -, η -, χ - Al_2O_3) on the activity and stability of chromia/alumina catalysts. Part II: Industrial-like catalysts and real plant aging conditions / Nazimov D., Klimov O., Shaverina A., Cherepanova S., Larina T., Khabibulin D., Noskov. A. // Energy Technology – 2018. – Т. 7 – № 4 – С.1800736.
4. Nazimov D.A. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts / Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Yu.A., Martyanov O.N., Noskov A.S. // Journal of Catalysis – 2020. – Т. 391 – С.35–47.
5. Назимов Д.А. Разработка методики получения высокоактивных и стабильных алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов / Назимов Д.А., Климов О.В., Носков А.С. // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции. - Омск: ИППУ СО РАН, 2016. – С. 205.
6. Назимов Д.А. Влияние типа кристаллической модификации Al_2O_3 на устойчивость к необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов дегидрирования / Назимов Д.А., Климов О.В., Трухан С.Н., Черепанова С.В., Носков А.С. // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: тезисы докладов конгресса. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2017. - С. 710.
7. Nazimov D.A. Effect of the K Loading on the Kinetic Parameters of Isobutane Dehydrogenation over Chromia/Alumina Catalysts / Nazimov. D.A, Klimov. O.V., Saiko A.V., Trukhan S.N., Paukshtis E.A., Prosvirin I.P.,

Cherepanova S.V., Noskov A.S.// The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis : Abstract Book. - Bangkok, Thailand, 2019.- С. 208.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4) и договоров №2371и/18 и №2512и/19 на выполнение НИР между ИК СО РАН и ООО «НПК «Синтез».

НАЗИМОВ ДАНИИЛ АНДРЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМООКСИДНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ
АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СТАЦИОНАРНОГО СЛОЯ В
РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ С4**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 14.10.2020. Заказ № 38. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>