

УДК 543.61.62

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НИТРАТОМ ЛИТИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. Н. Н. Болдырева^{а, *}, В. В. Чесноков^а, Л. С. Довлитова^а, А. С. Чичкань^{а, б}^а ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия^б Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: boldnn@catalysis.ru

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.

После доработки 12.11.2019 г.

Принята к публикации 20.12.2019 г.

Методами дифференцирующего растворения (ДР) и рентгеновской дифракции (РФА) исследовано влияние модифицирующей добавки нитрата лития (LiNO_3) на генезис фазового состава алюмохромовых катализаторов. Показано, что LiNO_3 с чистым носителем (Al_2O_3) образует алюминат лития, двойной оксид $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ со структурой шпинели и смешанный гидроксид $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$. Взаимодействие алюмохромового катализатора с LiNO_3 также приводит к появлению алюмината лития и двойного оксида $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$, но смешанный гидроксид не формируется. При взаимодействии катионов лития с активным компонентом Cr(VI) катализатора дополнительно образуется хромат лития. Проведен сравнительный анализ результатов фазового анализа алюмохромового катализатора с добавками LiCl и LiNO_3 . Обнаружено, что в зависимости от природы добавки фазовый состав катализатора частично меняется. В случае введения хлорида лития формируются твердые растворы Cr(III) и Li(I) в оксиде алюминия, а при использовании нитрата лития образуются двойной оксид $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ и алюминат лития. Результаты исследования активности образцов катализатора 0.5–3% $\text{Li} + 9.5\% \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Li вводили из LiCl и из LiNO_3) показали, что замена модифицирующей добавки LiCl на LiNO_3 приводит к некоторому изменению каталитических свойств алюмохромовых катализаторов. Образец, допированный нитратом лития, на 4–8% более активный, чем допированный хлоридом лития. Это можно объяснить тем, что в случае добавки LiNO_3 концентрация образовавшихся активных фаз Li_2CrO_4 и Cr_2O_3 выше. У катализаторов, модифицированных солями лития (хлоридом и нитратом), селективности различаются незначительно по причине формирования одинаковых активных фаз.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор, модифицирующие добавки, метод дифференцирующего растворения, стехиограммы

DOI: 10.31857/S0453881120030089

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования парафинов $\text{C}_3\text{--C}_5$ занимают алюмохромовые катализаторы [1–7]. С использованием комплекса физико-химических методов анализа было показано присутствие различных состояний нанесенного оксида хрома в катализаторах. В реакции дегидрирования наиболее важную роль играют две разновидности хрома – Cr(III) и Cr(VI) . Авторы [8, 9] на основании результатов проведенных исследований утверждают, что активными центрами в реакции дегидрирования легких пара-

финов являются поверхностные координационно ненасыщенные ионы Cr^{3+} . Вышеуказанные ионы пытаются создать стабильную конфигурацию путем захвата молекул алкана из газовой фазы. Было показано, что на таком Cr^{3+} -ионе могут адсорбироваться две молекулы NO [10]. Каталитическая активность обеспечивается фазой дисперсных ионов Cr^{3+} , в то время как другие сосуществующие фазы отвечают за ее пополнение во время каталитического процесса. По мнению авторов работы [8] поверхностные ионы $\text{Cr}^{6+/5+}$ являются предшественниками активных центров Cr^{3+} . При изучении методом *in situ* ЭСДО катализаторов 0.1–8.0% $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ было установлено, что поверхностные ионы Cr^{6+} восстанавливаются при температуре реакции в присутствии *n*-бутана или изобутана в основном до псевдооктаэдрических ионов Cr^{3+} . Таким образом, поверхностные ионы

Обозначения: ДР – дифференцирующее растворение; РФА – рентгеновская дифракция; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия; ОКР – область когерентного рассеяния.

Таблица 1. Состав образцов, допированных нитратом лития

№	Состав образца, массовая доля элемента и носителя, %*	Температура прокаливания, °С
1	4.1% Li (72.6 г LiNO ₃ · 3H ₂ O) + 95.9% γ-Al ₂ O ₃	650
2	4.5% Li (80 г LiNO ₃ · 3H ₂ O) + 9.5% Cr (18.2 г CrO ₃) + 86% γ-Al ₂ O ₃	650
3	1.8% Li (33 г LiNO ₃ · 3 H ₂ O) + 6.2% Cr (12.5 г CrO ₃) + 92% γ-Al ₂ O ₃	650
4	1.2% Li (20 г LiNO ₃ · 3 H ₂ O) + 7% Cr (12.5 г CrO ₃) + 91.8% γ-Al ₂ O ₃	650

* В таблице без скобок приведены процентные концентрации вводимых элементов и носителя ($\Sigma = 100\%$), а в скобках масса используемого для пропитки вещества.

Cr³⁺ образуются в реакционных условиях при расхождении Cr⁶⁺ [11]. В отработанных катализаторах ионы Cr⁶⁺ не обнаруживаются [12]. Также было показано, что количество поверхностных ионов Cr⁶⁺ уменьшается от цикла к циклу [13]. В свежеприготовленном катализаторе 13% Cr/Al₂O₃ в состоянии Cr⁶⁺ находилось 15% хрома, а после проведения 25 циклов – только 12.7%. Таким образом, часть Cr⁶⁺ была необратимо восстановлена до более низкой степени окисления.

Содержание Cr⁶⁺ на поверхности катализатора уменьшается из-за восстановления и растворения части ионов Cr³⁺ в носителе с образованием твердого раствора в Al₂O₃. Для большей эффективности работы катализатора нужно увеличивать содержание растворимых ионов шестивалентного хрома и дисперсных частиц оксида хрома. Для этих целей используются добавки щелочных металлов, церия и циркония, которые увеличивают количество хроматов. Другим направлением повышения активности и стабильности катализаторов может быть внедрение допирующих добавок в структуру носителя. Перспективными в этом отношении могут стать соли лития. Ионы лития обладают малым ионным радиусом и поэтому могут легко внедряться в оксид алюминия, тем самым препятствуя растворению ионов хрома в носителе.

Целью настоящей работы было изучение особенностей влияния допирования LiNO₃ на фазовый состав и каталитическую активность алюмохромовых катализаторов и сравнение результатов с данными, полученными ранее для LiCl [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Для синтеза промотированных образцов катализатора и носителя применяли оксид алюминия γ-Al₂O₃ (марка А-1). Процесс приготовления допированного носителя состоял из стадий пропитки по влагеомкости дисперсного порошка γ-Al₂O₃ водными растворами нитрата лития. Далее порошок сушили при 150°С и прокаливали при 650°С в течение часа. Алюмохромовые катализаторы, допированные литием, получали пропиткой ок-

сида алюминия γ-Al₂O₃ водными растворами нитрата лития и CrO₃. Состав допированных нитратом лития образцов представлен в табл. 1.

Метод дифференцирующего растворения

Для изучения генезиса фазового состава алюмохромового катализатора, промотированного литием, был применен оригинальный разработанный в Институте катализа СО РАН химический метод фазового анализа – метод дифференцирующего растворения (ДР), который дает возможность определять состав образующихся фаз и их распределение на поверхности и в объеме исследуемых объектов, получать уникальные данные о наличии и составе малых фаз, аморфных фаз и фаз переменного состава [15–17].

Исследования по дифференцирующему растворению проводили на приборе Стехиограф, созданном в Институте катализа СО РАН, в режиме стехиографического титрования [15–17]. Подробно способ выполнения стехиографического титрования для исследуемых образцов описан в [14]. Растворители дифференцирующего растворения были выбраны такие же, как и для исследования образцов с солью LiCl: H₂O → 3 М HCl → 3.6 М HF. Начинали растворение в дистиллированной воде, затем в нее плавно, по линейному закону, добавляли хлористоводородную кислоту (HCl), повышая ее концентрацию за 30 мин до 3 М. Далее меняли состав растворителя с 3 М HCl на фтористоводородную кислоту HF, доводя за 15 мин ее концентрацию до 3.6 М, после чего растворение продолжалось одной 3.6 М HF. Одновременно с увеличением концентрации растворителя поднимали температуру от 22 до 90°С. В качестве детектора-анализатора “Стехиографа” использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой PST (“BAIRD”, США).

Выбор условий проведения ДР-анализа, а также алгоритм расчета атомных соотношений элементов в исследуемых образцах и построения стехиограмм подробно описаны в работах [14, 16, 17]. Поскольку кислород, водород, азот, хлор и некоторые другие легкие элементы методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ИСП) не де-

тектируются, стехиометрические формулы фаз представлены в тексте в их фрагментарной (неполной) форме. Например, соединения хрома Cr_2O_3 и CrO_3 мы обозначаем как фрагментарную формулу (без кислорода) – Cr_1 или Cr ; соединение Li_2CrO_4 – как Li_2Cr_1 ; LiNO_3 – как Li или Li_1 и т.п.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре HZG-4C (“Freiberger Präzisionsmechanik”, Германия) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны 1.54184 Е сканированием по точкам. Интервал сканирования $2\theta = 10^\circ\text{--}75^\circ$, шаг сканирования 0.1° , накопление в точке 10 с. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера по интегральной полуширине дифракционных пиков 4.4.0 шпинельной структуры оксида алюминия; параметр элементарной ячейки определяли из положений пиков 4.4.0.

Весьма перспективно применение метода ДР совместно с традиционным рентгенофазовым анализом (РФА), так как они хорошо дополняют друг друга и дают возможность получить достаточно полную информацию о фазовом составе исследуемого твердого объекта: о его кристаллических и рентгеноаморфных фазах [18–21].

Каталитические исследования

На рис. 1 представлено схематическое изображение проточного кварцевого реактора, который использовали для проведения каталитических исследований.

Реакцию дегидрирования пропана проводили в лабораторном проточном реакторе диаметром 16 мм, который помещали в печь. Пропан подавали со скоростью 3 л/ч, навеска катализатора составляла 5.0 г. При загрузке в реактор фракцию (0.5–1.0 мм) катализатора разбавляли кварцем в массовом отношении катализатор : кварц = 1 : 10.

Продукты на выходе из реактора анализировали с помощью газового хроматографа Кристалл-2000 (“Хроматэк”, Россия), колонка с носителем Рогарак Т. Границы относительной погрешности измерений массовой доли массобаланса углерода были ± 10 отн. %.

Конверсию (К) пропана определяли по формуле:

$$K = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2C_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3C_{\text{C}_3\text{H}_6}}{C_{\text{C}_3\text{H}_8} + 2C_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2C_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3C_{\text{C}_3\text{H}_6} + 3C_{\text{C}_3\text{H}_8}},$$

где $C_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $C_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $C_{\text{C}_3\text{H}_6}$, $C_{\text{C}_3\text{H}_8}$ – концентрации метана, этилена, этана, пропилена и пропана на выходе из реактора, мас. д. %.

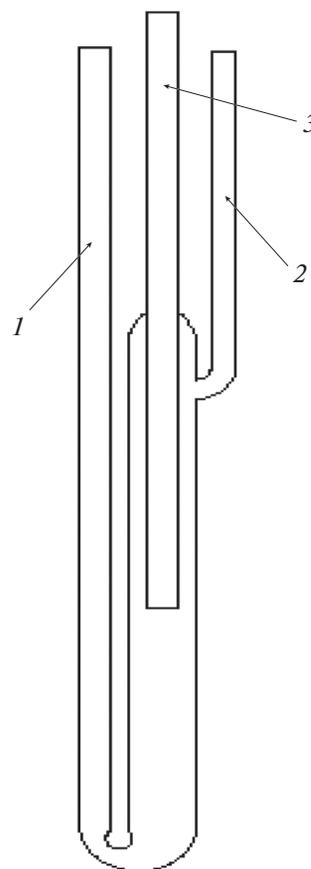


Рис. 1. Схематическое изображение кварцевого реактора: 1 – вход; 2 – выход; 3 – термopарный карман.

Селективность (S) реакции дегидрирования пропана по пропилену вычисляли по формуле:

$$S = \frac{C_{\text{C}_3\text{H}_6}}{\left(\frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}}{3} + \frac{2C_{\text{C}_2\text{H}_6}}{3} + \frac{2C_{\text{C}_3\text{H}_6}}{3} + C_{\text{C}_3\text{H}_8} \right)}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов $\text{LiNO}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

По данным РФА [14, 21] используемая нами исходная форма оксида алюминия марки А-1, высушенная при 150°C , содержит фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в качестве примесей гидроксиды алюминия – гиббсит и байерит. Другие фазы оксида алюминия методом РФА не зарегистрированы. Прокalивание носителя А-1 при 650°C приводит к разложению фаз гидроксидов алюминия (гиббсита и байерита), при этом показатель дисперсности ОКР остается неизменным (45 \AA) [14]. В результате пропитки раствором LiNO_3 носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и прокаливания образца при 650°C появляются новые фазы, не обнаруженные при допировании солью LiCl . Так, в образце 4.1% $\text{Li} + 95.9\%$

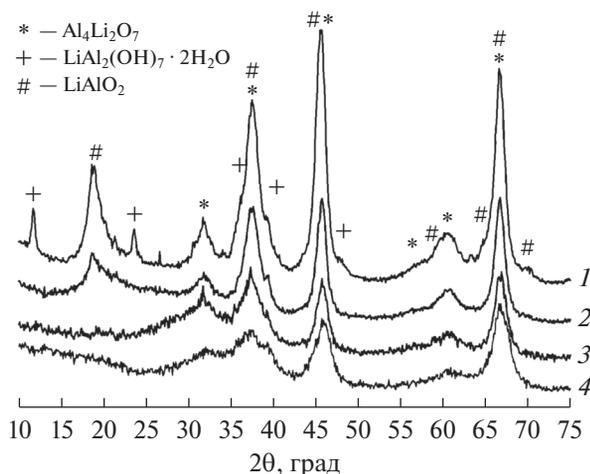


Рис. 2. Дифрактограммы прокаленных образцов: 1 – 4.1% Li + 95.9% γ - Al_2O_3 ; 2 – 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ - Al_2O_3 ; 3 – 4.1% Li + 95.9% γ - Al_2O_3 ; 4 – носитель γ - Al_2O_3 .

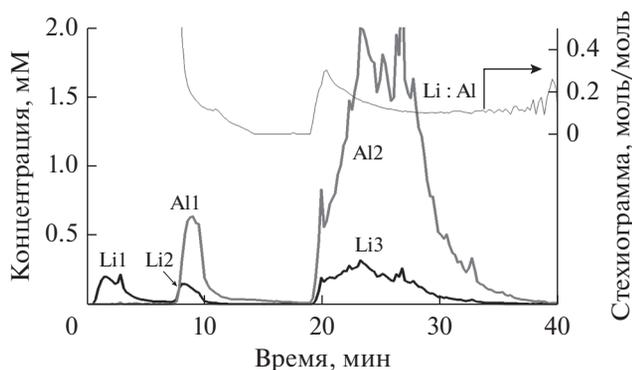


Рис. 3. Кинетические кривые растворения фаз в образце 4.1% Li + 95.9% γ - Al_2O_3 : Li1 – фаза LiNO_3 ; Li2 – фаза LiAlO_2 ; Al1 – фаза $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Li3 – фаза $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$; Al2 – фаза Al_2O_3 .

γ - Al_2O_3 методом РФА (рис. 2) зафиксирована фаза $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ со структурой шпинели (ICSD#83017), фаза α - LiAlO_2 (ICSD#28288) и фаза смешанного литий-алюминиевого гидроксида $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD#72979) [21].

Фазовый состав катализатора 4.1% Li + 95.9% γ - Al_2O_3 исследовали также методом ДР. На рис. 3 приведены кинетические кривые растворения найденных в этом образце фаз. Так, были обнаружены фаза LiNO_3 (18 отн. %), смесь фаз LiAlO_2 + $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9 и 8 отн. % соответственно, Li2 + Al1 на рис. 3), смесь фаз $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ + Al_2O_3 (общее содержание 65 отн. %, Li3 + Al2 на рис. 3). Стехиограмма Li : Al демонстрирует степень смешения фаз $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ + Al_2O_3 : ее переменный вид в

пределах Li : Al = 0.1–0.2 : 1 моль/моль указывает на присутствие в образце смеси двух фаз.

Таким образом, методами РФА и ДР в образце 4.1% Li + 95.9% γ - Al_2O_3 были зарегистрированы одни и те же фазы: $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$, LiAlO_2 и смешанного литий-алюминиевого гидроксида $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методом ДР дополнительно обнаружена фаза LiNO_3 – избыточное количество нитрата лития от того, что было взято для синтеза образца и не вошло в состав других найденных фаз.

Фазовый состав образца LiNO_3 + CrO_3 + γ - Al_2O_3

В изученном образце 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ - Al_2O_3 методом РФА зарегистрирована фаза $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ со структурой шпинели (ICSD#83017) и фаза α - LiAlO_2 (ICSD#28288).

На рис. 4 приведены кинетические кривые растворения фаз, найденных в образце 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ - Al_2O_3 методом ДР. Были определены фаза Li_2CrO_4 с экранированным в ней остатком фазы CrO_3 , фаза LiNO_3 , включения фазы Cr_2O_3 , фаза LiAlO_2 , смешанная с фазой Al_2O_3 . Фазу $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$, обнаруженную методом РФА, выделить не удалось, так как $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ растворяется одновременно с фазой Al_2O_3 , которая не содержит в своем составе литий. Однако стехиограмма Li3 : Al2 имеет линейный участок со значением Li3 : Al2 = 0.18 ± 0.01 , что указывает на пространственно однородное распределение лития во всем объеме γ - Al_2O_3 . Это возможно при образовании стехиометрической смеси фаз $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ и Al_2O_3 . Используя данные РФА относительно наличия фазы $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$, можно сделать для нее количественный расчет.

Распределение общего хрома, алюминия и лития по фазам в катализаторе 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ - Al_2O_3 показано в табл. 2, 3 и 4 соответственно.

В работе [14] нами был проведен фазовый анализ алюмохромового катализатора с добавками LiCl. В настоящей работе выполнено аналогичное исследование алюмохромового катализатора такого же состава, но с добавкой LiNO_3 . В табл. 5 приведены сравнительные результаты для обоих образцов.

Фазовый состав образцов алюмохромового катализатора, допированных солями лития и прокаленных при 650°C, различен при использовании разных исходных солей лития. На формирование фаз оказывает влияние индивидуальная природа добавок. В случае с нитратом лития образуются хромат лития, алюминат лития, двойной оксид $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ со структурой шпинели и фаза Cr_2O_3 в виде включений в оксиде алюминия. В случае с хлоридом лития [14] обнаружены хромат

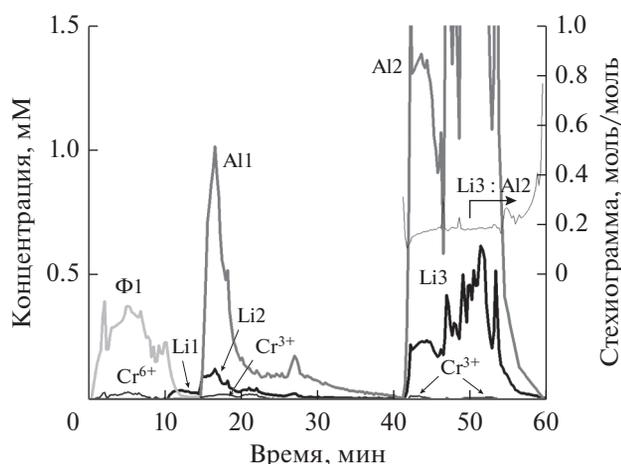


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фаз, найденных в образце 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ - Al_2O_3 : $\Phi 1$ – Li_2CrO_4 ; Li1 – LiNO_3 ; Li2 – LiAlO_2 ; Al1 – Al_2O_3 ; Li3 – $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$; Al2 – Al_2O_3 ; Cr^{6+} – CrO_3 ; Cr^{3+} – Cr_2O_3 .

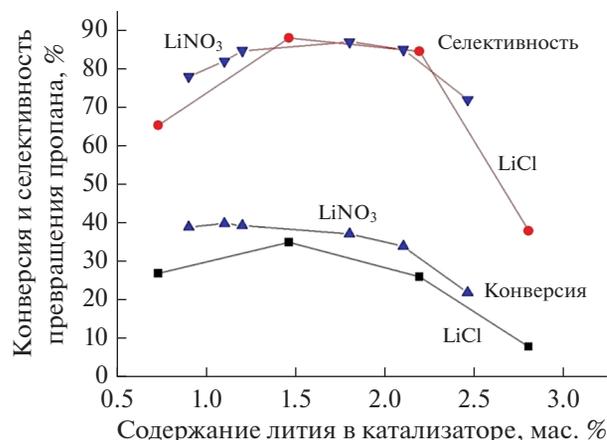


Рис. 5. Влияние содержания ионов Li^+ в катализаторах $\text{LiCl} + 18\% \text{CrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{LiNO}_3 + 18\% \text{CrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ на конверсию и селективность реакции дегидрирования пропана при температуре 600°C .

лития, твердый раствор хрома(III) в оксиде алюминия, модифицированный хроматом лития, и трехкомпонентный твердый раствор хрома(III) и лития(I) в оксиде алюминия.

В заключительной части работы проведено исследование каталитической активности образцов $\text{LiCl} + \text{CrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{LiNO}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции дегидрирования пропана. Результаты представлены на рис. 5. Видно, что для обоих катализаторов конверсия пропана и селективность в образовании пропилена проходят через максимум при увеличении количества модифицирующей добавки. Оптимальное содержание ионов Li^+ в катализаторе составляет 1.4–1.5 мас. %.

Конверсия пропана на катализаторе, допированном хлоридом лития, несколько ниже (на 4–8%), чем на образце, допированном нитратом лития, так как в случае добавки LiCl значительная

часть ионов хрома уходит в объем носителя, и соответственно, концентрация образовавшихся активных фаз Li_2CrO_4 и Cr_2O_3 снижается. Селективность обоих катализаторов близка, так как они содержат одинаковые активные фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное использование методов РФА и ДР позволило изучить генезис фазового состава алюмохромового катализатора с высоким (до 9.5%) содержанием хрома при введении модифицирующей добавки лития из LiNO_3 . Исследования показали, что добавка нитрата лития (4.5% Li) и температурное воздействие (прокаливание при 650°C) приводят к образованию фаз двойного оксида $\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7$, LiAlO_2 , Li_2CrO_4 и Cr_2O_3 . В образцах

Таблица 2. Распределение общего хрома (отн. %) по фазам согласно результатам ДР-анализа

Образец	$\text{Li}_2\text{CrO}_4(\Phi 1)$	$\text{CrO}_3(\text{Cr}^{6+})$	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$
4.5% Li + 9.5% Cr + 86.0% γ - Al_2O_3	86.5	4.7	8.8
1.8% Li + 6.2% Cr + 92.0% γ - Al_2O_3	65.2	13.0	21.7
1.2% Li + 7.0% Cr + 91.8% γ - Al_2O_3	27.3	18.2	54.5

Таблица 3. Распределение общего алюминия (отн. %) по фазам согласно результатам ДР-анализа

Образец	$\text{LiAlO}_2(\text{Li}2) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}1)$	$\text{Al}_4\text{Li}_2\text{O}_7(\text{Li}3) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}2)$
4.5% Li + 9.5% Cr + 86.0% γ - Al_2O_3	15.0	85.0
1.8% Li + 6.2% Cr + 92.0% γ - Al_2O_3	8.0	92.0
1.2% Li + 7.0% Cr + 91.8% γ - Al_2O_3	5.5	94.5

Таблица 4. Распределение общего лития (отн. %) по фазам согласно результатам ДР-анализа

Образец	LiAlO ₂ (Li2) + Al ₂ O ₃ (Al1)	Al ₄ Li ₂ O ₇ (Li3) + Al ₂ O ₃ (Al2)
4.5% Li + 9.5% Cr + 86.0% γ -Al ₂ O ₃	15.0	85.0
1.8% Li + 6.2% Cr + 92.0% γ -Al ₂ O ₃	8.0	92.0
1.2% Li + 7.0% Cr + 91.8% γ -Al ₂ O ₃	5.5	94.5

Таблица 5. Результаты фазового анализа методом ДР катализаторов 4.5% Li + 9.5% Cr + 86% γ -Al₂O₃, полученных с использованием добавок LiNO₃ или LiCl, после прокаливании при 650°C

Обнаруженная фаза	Содержание в образцах, отн. %	
	добавка LiNO ₃	добавка LiCl
γ -Al ₂ O ₃	17.8	—
Al ₄ Li ₂ O ₇	39.8	—
LiAlO ₂	3.5	—
Cr ₂ O ₃	8.8 (5.3 _{акт} + 3.5 _{неакт})	1
CrO ₃	4.7	—
Li ₂ CrO ₄	20.9	4.4
LiNO ₃	4.5	—
LiCl	—	6.1
Твердый раствор активных ионов Cr ³⁺ в Al ₂ O ₃	—	11.5
Твердый раствор неактивных ионов Cr ³⁺ и Li ⁺ в Al ₂ O ₃	—	77
Сумма фаз	100	100

Прочерки означают, что соответствующие фазы отсутствуют.

обнаружены также остатки исходных фаз γ -Al₂O₃, CrO₃ и LiNO₃.

Сравнение данных, полученных для катализаторов с добавками LiCl и LiNO₃, показало, что природа допирующей добавки влияет на фазообразование. В случае с LiCl формируются неактивные твердые растворы ионов Cr³⁺ и Li⁺ в Al₂O₃, активные хромат лития и Cr₂O₃. В случае с LiNO₃ твердые растворы ионов Cr³⁺ и Li⁺ в Al₂O₃, выводящие хром из активной фазы, не образуются. Вместо них зарегистрирован неактивный двойной оксид Al₄Li₂O₇. В обоих катализаторах присутствуют одинаковые активные фазы – хромат лития и Cr₂O₃.

Исследование каталитической активности образцов катализатора 0.5–3% Li + 9.5% Cr + Al₂O₃, полученных при использовании LiCl или LiNO₃, показало, что замена модифицирующей добавки LiCl на LiNO₃ приводит к изменениям в каталитических свойствах алюмохромовых катализаторов. Образец, допированный нитратом лития, оказалась несколько активнее, так как в этом случае концентрация образовавшихся активных фаз Li₂CrO₄ и Cr₂O₃ выше. Селективность катализаторов, допированных солями лития (хлоридом и

нитратом), различается незначительно, поскольку они содержат одинаковые активные фазы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.А. Зюзину за предоставленные результаты, полученные методом РФА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710084-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. V. 111. № 1–2. P. 133.
2. Weckhuysen B., Schoonheydt R. // Catal. Today. 1999. № 51. P. 223.
3. Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. Москва: Калвис, 2006. № 6. С. 53.
4. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в пром-ти. 2012. № 3. С. 65.
5. Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молча-

- нов В.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 929.
6. Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. № 6. С. 87
 7. Немыкина Е.И. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК РАН, 2012.
 8. Weckhuysen B., Schoonheydt R. // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 223.
 9. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Garrone E., Ghiotti G., Campa M., Indovina V. // J. Catal. 1994. V. 148. P. 36.
 10. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Cimino A., Indovina V. // Appl. Catal. A. Gen. 1992. V. 81. P. 113.
 11. Weckhuysen B., Wachs I. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14437.
 12. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F. // J. Catal. 1996. V. 158. P. 236.
 13. Hakuli A., Kutökivi A., Krause A., Suntola T. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 393.
 14. Чесноков В.В., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С., Зюзин Д.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 118.
 15. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370.
 16. Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473.
 17. Малахов В.В., Власов А.А. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 3. С. 268
 18. Болдырева Н.Н., Купцов А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 12.
 19. Болдырева Н.Н., Купцов А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 7.
 20. Плясова Л.М. // Введение в рентгенографию катализаторов. Новосибирск. Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. С. 30.
 21. База данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Copyright 2003–2011 Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe.

The Effect of Lithium Nitrate Doping on the Phase Composition of Alumina-Chromium Catalysts

N. N. Boldyreva^{1, *}, V. V. Chesnokov¹, L. S. Dovlitova¹, and A. S. Chichkan^{1, 2}

¹ Boreskov Institute of Catalysis, pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

² Novosibirsk State Technical University, pr. K. Marksa, 20, Novosibirsk, 630073 Russia

*e-mail: boldnn@catalysis.ru

The effect of the lithium nitrate doping on the phase composition genesis of alumina-chromium catalysts was studied by differential dissolution (DD) and x-ray diffraction (XRD). It is shown that the LiNO₃ interaction with the pure support (Al₂O₃) leads to the formation of lithium aluminate, double oxide Al₄Li₂O₇ with the spinel structure and mixed hydroxide LiAl₂(OH)₇(H₂O)₂. The interaction of the alumina-chromium catalyst with LiNO₃ also leads to the formation of lithium aluminate and the double oxide Al₄Li₂O₇ whereas the mixed hydroxide is not formed. Lithium chromate is additionally formed when lithium cations interact with the active component of the Cr(VI) catalyst. The phase compositions of the alumina-chromium catalysts with LiCl and LiNO₃ additives were compared. It was found that the phase composition partially changes depending on the doping agent. Solid solutions of Cr(III) and Li(I) in alumina are formed in the case of lithium chloride whereas double oxide Al₄Li₂O₇ and lithium aluminate are formed when lithium nitrate is used. Investigation of the catalytic activity of 0.5–3% Li + 9.5% Cr + Al₂O₃ catalysts prepared using LiCl or LiNO₃ demonstrated that the change of LiCl as the modifying agent for LiNO₃ results in some change of the catalytic properties of the alumina-chromium catalysts. The sample doped with LiNO₃ was by 4–8% more active than the one doped with lithium chloride. This result can be explained by the fact that the concentration of the formed active phases Li₂CrO₄ and Cr₂O₃ was higher in the case of LiNO₃. The selectivity of the catalysts doped with different lithium salts (chloride and nitrate) was almost the same due to the formation of the same active phases.

Keywords: alumina-chromium catalyst, modifying additives, differential dissolution, stoichiogram