

Анализ вещества

УДК 543.61.62

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА Al – Cr-КАТАЛИЗАТОРОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА СТЕХИОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ

© Н. Н. Болдырева, А. В. Купцов¹*Статья поступила 1 ноября 2016 г.*

Стехиографическим методом дифференцирующего растворения (ДР) исследованы гранулированные алюмохромовые катализаторы дегидрирования парафинов в стационарном слое с массовой долей хрома около 14 %. Описан эксперимент по получению качественных и количественных результатов фазового анализа этих объектов. Найдены различия в фазовом составе двух одинаковых по составу катализаторов, имеющих разную каталитическую активность. Показано, что оба катализатора имеют одинаковый набор фаз, но отличаются их количествами. Полученные результаты совпадают с известными качественными результатами физических методов фазового анализа.

Ключевые слова: Al – Cr-катализаторы; метод дифференцирующего растворения; фазовый состав; валентные формы хрома; кинетические кривые; стехиограмма.

Исследование природы широко используемых в промышленности Al – Cr-катализаторов продолжается постоянно, что связано с необходимостью оптимизации их каталитических и эксплуатационных свойств, разработкой новых способов их синтеза или использованием в новых каталитических процессах. Одной из особенностей $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора является большое разнообразие состояний нанесенного оксида хрома. Фазовый состав и состояния хрома определяют с использованием целого ряда физико-химических методов анализа. В их числе рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеноструктурный анализ (РСА), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), термопрограммируемое восстановление (ТПВ), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия (ИК) и рамановская спектроскопия [1, 2].

В катализаторе хром может находиться в различных формах и степенях окисления в зависимости от его количества, температуры прокаливания вещества, типа прекурсора и степени гидратации поверхности носителя. Согласно литературным данным [1, 2] выделяют три области содержания хрома в прокаленных на воздухе катализаторах: низкую (менее 1,5 %), среднюю (1,5 – 7 %) и высокую (более 7 %).

При низком содержании хрома его доминирующей формой является Cr (VI), связанный с поверхностью носителя через ОН-группы. Количество хрома в данном состоянии пропорционально площади поверхности подложки, оно растет с увеличением общего содержания хрома и выходит на максимум при содержании хрома 1,5 %.

При среднем содержании хрома кроме Cr (VI), связанного с поверхностью, присутствует Cr (III), который частично может диффундировать в объем носителя. Cr (III) присутствует в основном в виде изолированных частиц и/или аморфных кластеров на поверхности, а также в следовом количестве может находиться в виде $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Содержание Cr (III) линейно растет с увеличением общего содержания хрома. Кроме того, присутствует растворимый в воде Cr (VI) в виде хроматов и бихроматов в зависимости от типа прекурсора и содержания примесных элементов (согласно данным ИК и рамановской спектроскопии). Его содержание в катализаторе увеличивается до 2 % при общем содержании хрома около 4 % и при дальнейшем росте общего содержания хрома остается неизменным [1, 2].

При высоком содержании хрома (7 % и выше) доминирующим состоянием становится Cr (III) в форме $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в виде микрокристаллов и/или аморфных кластеров [1]. Количество Cr (VI) при этом остается неизменным (около 2 %). Наблюдается образование

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: boldnn@catalysis.ru

трихроматов ($\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$) и кристаллического CrO_3 [1, 2].

Кроме всех перечисленных состояний хрома, в прокаленных катализаторах присутствует фаза носителя в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1, 3]. Некоторые исследователи также отмечают возможность образования твердого раствора в результате внедрения хрома в структуру носителя [1, 2]. Внедрение облегчается присутствием вакансий октаэдрических пустот в структуре Al_2O_3 и схожими размером и зарядом ионов хрома и алюминия.

Как уже отмечалось выше, для исследования фазового состава катализатора можно использовать различные физические методы, причем согласующиеся между собой результаты разных методов подтверждают правильность анализа. Самым информативным и точным из физических методов является метод РФА, который позволяет получить точную информацию только о состоявшихся структурах и чаще всего не определяет неупорядоченную и дефектную структуры твердых растворов, аморфные фазы, малые количества фаз или фазы переменного состава. Вся информация о фазах, получаемая с помощью физических методов, часто носит качественный или полуколичественный характер. В то же время стехиографический химический метод фазового анализа (метод ДР) позволяет обнаруживать все перечисленные выше фазы с оценкой точности обнаружения и определять их количества, а также те фазы, которые не обнаруживаются физическими методами [4, 5]. До сих пор было проблематично обнаружить методом ДР фазы с валентными формами элементов, но в работах [6, 7] мы предложили способ решения этой проблемы на примере обнаружения фаз Fe (II), Fe (III), Cr (III) и Cr (VI). В данной работе также предложено воспользоваться методом дифференцирующего растворения для определения фазового состава катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, включая фазы с разными валентными формами хрома [Cr (III) и Cr (VI)].

Цель настоящей работы — показать возможности метода ДР в нахождении фазовых различий между двумя образцами катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ одинакового валового состава, но разной каталитической активности.

Исследовали два образца (образец «ИК» и образец «Аналог ИК») одинакового валового состава, полученных при разной продолжительности сушки и прокаливания. Катализаторы готовили методом пропитки гранул оксида алюминия раствором хромового ангидрида, сушили на воздухе и прокаливали при температуре 750°C в течение разного времени («Аналог

ИК» прокаливали дольше). В испытаниях образец «Аналог ИК» имел более высокую каталитическую активность [2].

Элементный состав исследуемых образцов приведен в табл. 1.

Методами РФА и ПЭМВР в образцах «ИК» и «Аналог ИК» была обнаружена фаза Cr_2O_3 , растворенного в структуре носителя Al_2O_3 , фаза в виде грубодисперсного твердого раствора Al_2O_3 в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, фазы кристаллического и аморфного Cr_2O_3 . По данным ЭСДО в образце присутствуют валентные формы Cr (VI) и Cr (III). Методом ТПВ было установлено, что Cr (VI) находится в двух формах: растворимого в воде и нерастворимого Cr (VI), связанного с поверхностью носителя [1]. Однако остался нерешенным вопрос об определении количеств фаз, особенно фаз шестивалентного хрома. Исходя из общего содержания хрома и содержания Cr (VI) по данным ТПВ, можно определить содержание трехвалентного хрома по их разнице. Однако используемыми физическими методами не удалось определить, какая часть хрома находится в виде активной мелкодисперсной фазы Cr_2O_3 , какая — в виде малоактивной грубодисперсной фазы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, а какая — в виде твердого раствора с носителем. Для решения данной задачи мы применили метод ДР. В работе [7] подробно описана методика выполнения такого анализа с определением валентных форм хрома в подобных образцах катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием установки «Стехиограф». По этой методике для выполнения фазового анализа необходимо провести два воспроизводимых дифференцирующих растворения: первое — для получения по результатам анализа ДР-растворов кинетических кривых растворения алюминия и общего хрома в пробах. В качестве ДР-растворителей были выбраны вначале вода, затем соляная кислота с разбавлением 1:10, потом 1:2, потом смесь двух кислот — соляной (1:2) и фтороводородной (1:5). ДР-раствор первого опыта сразу подавали в плазму атомно-эмиссионного спектрометра для определения Al и общего Cr (мкг/мл). Второе растворение было аналогично первому с той лишь разницей, что ДР-раствор собирали в пробирки, а затем в нем определяли Cr (VI) с помощью тест-полосок, пропитанных дифенилкарбазидом (Merck). Для полного растворения пробы проточного варианта растворения оказалось недостаточно, и было применено стационарное растворение остатков пробы после проточного реактора в жестких условиях [5, 7] серной кислотой (1:1).

По результатам анализа ДР-растворов первого опыта с помощью программы прибора «Стехиограф» были построены кинетические кривые растворения

Таблица 1. Элементный состав (массовая доля, %) исследуемых образцов

Образец	Al	Cr	Na	K	Ca	Cr (VI)
ИК	$39,6 \pm 0,3$	$14,3 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,02$	0,003	0,003	$1,3 \pm 0,3$
Аналог ИК	$41,9 \pm 0,3$	$13,7 \pm 0,3$	$0,43 \pm 0,02$	0,005	0,007	$1,5 \pm 0,3$

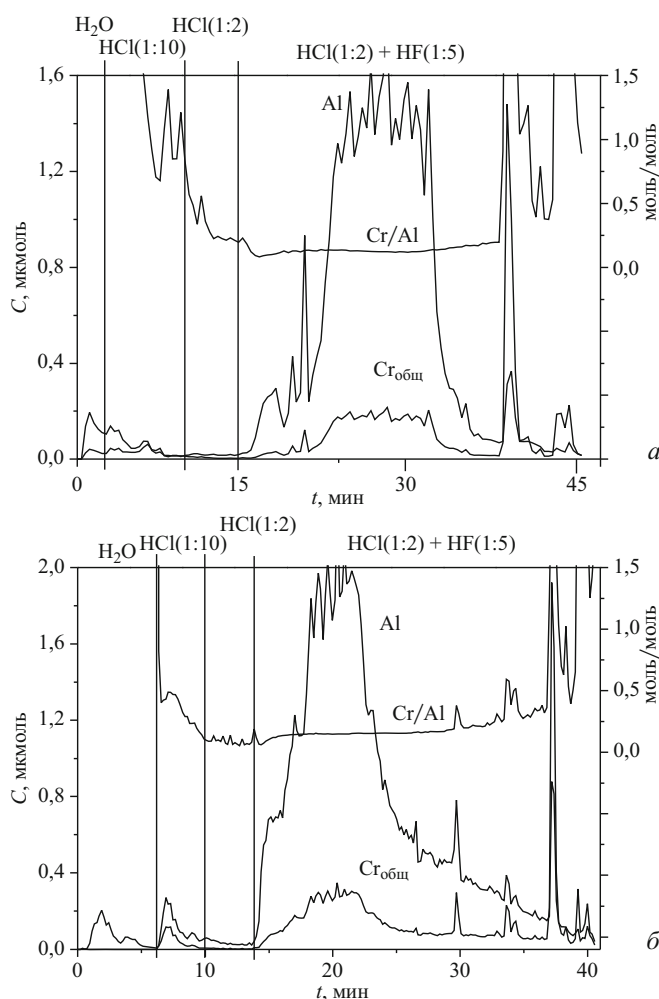


Рис. 1. Кинетические кривые растворения $\text{Cr}_{\text{общ}}$ и Al и стехиограмма $\text{Cr}_{\text{общ}}/\text{Al}$ для образцов «ИК» (а) и «Аналог ИК» (б)

хрома и алюминия в координатах «время, мин. — количество растворенного элемента, ммоль», затем по кинетическим кривым были рассчитаны мольные соотношения $\text{Cr}:\text{Al}$ в каждый момент времени, и по этим значениям были построены стехиограммы — зависимости мольных соотношений элементов от времени. На стехиограммах определены прямолинейные участки, указывающие на присутствие фаз (двухэлементных фрагментов фаз) и на их мольный элементный состав. Двухэлементных фрагментов многоэлементных фаз в пробе обычно столько, сколько прямолинейных участков на стехиограмме. Программа «Стехиографа» позволяет проводить вычитание фаз из кинетических кривых растворения элементов. Конечным результатом таких вычитаний является список имеющихся в пробе фаз и их количества. Количества найденных фаз можно представить также в виде кинетических кривых, т.е. как графическое изображение скорости растворения найденных фаз. На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые растворения Al и Cr, а также отдельных фаз в образцах «ИК» и «Аналог ИК».

В образце «ИК» в период 1 – 13 мин растворяются водорастворимая и водонерастворимая формы Cr (VI)

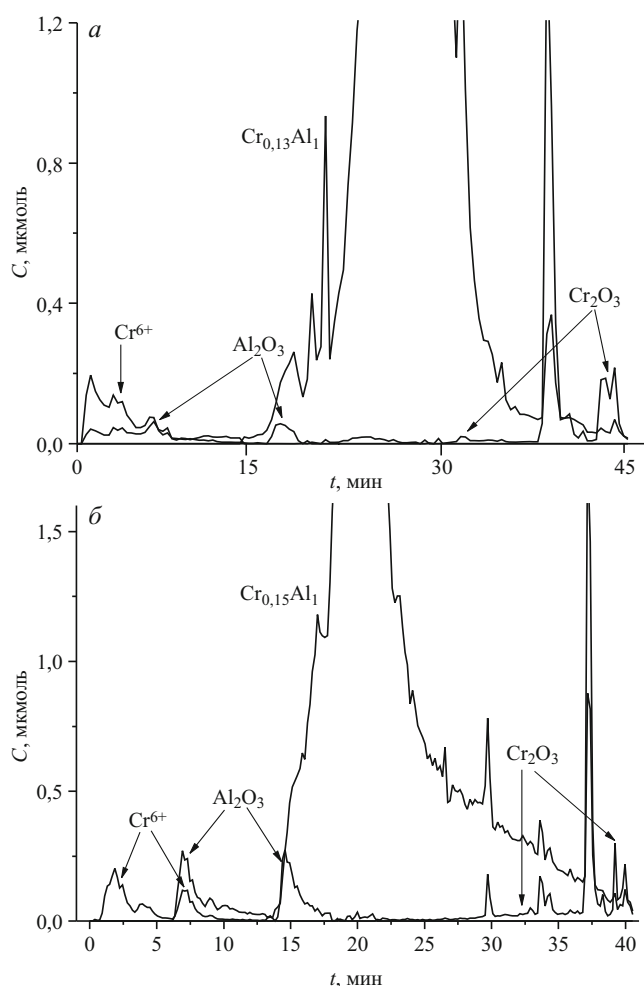


Рис. 2. Кинетические кривые растворения фаз для образцов «ИК» (а) и «Аналог ИК» (б)

(их нашли с помощью тест-полосок с дифенилкарбазидом в ДР-растворе, собранном в пробирки), причем из кинетических кривых рис. 2, а видно, что Cr (VI) находится частично на поверхности носителя, частично — в его объеме. В водорастворимой фракции найдены и все примесные элементы, приведенные в табл. 1. Логично предположить, что они образуют с водорастворимым Cr (VI) водорастворимые хроматы. Остальной (водонерастворимый) Cr (VI) находится в порах Al_2O_3 и растворяется вместе с ним в разбавленной кислоте. В период 15 – 45 мин растворяется фаза твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 с фрагментарной формулой $\text{Cr}_{0,13 \pm 0,003}\text{Al}_1$ (эта формула определена по прямолинейному участку на стехиограмме, рис. 1, а). В этот период растворения тест-полоски не показывали присутствия Cr (VI). После вычитания из кинетических кривых растворения хрома и алюминия фазы $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$ обнаружены еще две фазы, также представленные как кинетические кривые: фаза свободного алюминия (вероятно, это фаза носителя Al_2O_3), частично находящаяся на поверхности фазы $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$, частично — в поверхностном слое фазы $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$, частично рассеянная в твердом растворе $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$ в виде

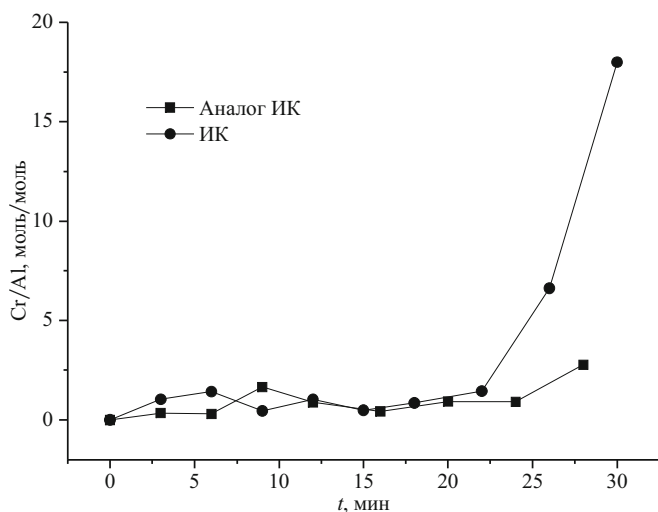


Рис. 3. Стехиограмма $\Delta\text{Cr}/\Delta\text{Al}$ стационарного варианта растворения остатка после проточного реактора для образцов «ИК» и «Аналог ИК»

неоднородности, и фаза хрома (вероятно, это фаза Cr_2O_3), частично также находящаяся в виде неоднородности в фазе $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$ (по данным физических методов [1] их называют микрокристаллами). Последние две формы Al_2O_3 и рассеянная форма Cr_2O_3 растворяются только вместе с твердым раствором $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$. Большая часть свободных форм алюминия и хрома существует в виде труднорастворимого Al_2O_3 , перемешанного с труднорастворимым Cr_2O_3 . На кинетических кривых (см. рис. 1, а и 2, а) видно только начало растворения этих труднорастворимых форм, большая же их часть растворяется в жестких условиях стационарного варианта дифференцирующего растворения.

В образце «Аналог ИК» в период 1–13 мин растворяется фаза Cr (VI) (ее нашли с помощью тест-полоски с дифенилкарбазидом в ДР-растворе, собранном в пробирки), причем из кинетических кривых видно, что Cr (VI) находится частично на поверхности носителя, частично — в его объеме; в период 14–40 мин растворяется фаза твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 с фрагментарной формулой $\text{Cr}_{0,15 \pm 0,005}\text{Al}_1$ (эта формула определена по прямолинейному участку на стехиограмме, см. рис. 1, б). В этот период тест-по-

лоски не показывали присутствия Cr (VI). После вычитания из кинетических кривых растворения хрома и алюминия фазы $\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_1$ обнаружены еще две фазы, также представленные как кинетические кривые: фаза свободного алюминия (вероятно, это фаза носителя Al_2O_3), частично рассеянная в твердом растворе $\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_1$ в виде неоднородности и растворяющаяся только вместе с ним, и фаза хрома (вероятно, это фаза Cr_2O_3), частично также находящаяся в виде неоднородности в фазе $\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_1$ (микрокристаллы). Большая часть свободных фаз алюминия и хрома существует в виде труднорастворимого Al_2O_3 , перемешанного с труднорастворимым Cr_2O_3 . На кинетических кривых (см. рис. 1, б и 2, б) видно только начало растворения этих труднорастворимых форм, большая же их часть растворяется в жестких условиях стационарного варианта дифференцирующего растворения.

На рис. 3 приведены две стехиограммы для проб «ИК» и «аналог ИК», полученные по результатам стационарного растворения. На стехиограммах видно два разных участка: на участке от 0 до 20 мин одновременно растворяются два элемента — хром и алюминий в примерном мольном соотношении 1:1. Стехиограмма в этот период времени хоть и с большой погрешностью, но прямолинейна. После 20 мин идет растворение хрома без алюминия, и стехиограмма в этот период времени не прямолинейна (идет резко вверх). Этот факт указывает на то, что в период времени от 0 до 20 мин растворяется форма взаимосвязанных друг с другом хрома и алюминия. Это может быть промежуточное образование между механической смесью и неупорядоченным твердым раствором $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ мольного состава $\approx 1:1$. В это образование, одинаковое для обеих проб, входит примерно по 1,7 % хрома и 0,8 % алюминия — это доля как-то взаимосвязанных оксидов, они растворяются вместе в отличие от отдельных форм Cr_2O_3 и Al_2O_3 , первая из которых растворяется только после 20 мин нагревания, а вторая остается нерастворенной в виде белого остатка. Кристаллическую структуру этих оксидов методом ДР определить не может, мы только предполагаем их существование по поведению при растворении. Можно предположить, что это $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — физические методы доказывают существование этих форм. В работе [3] приведены результаты исследования этих катализаторов фотolumинесцентным методом, где показано присутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в работе [1] — результаты исследования методом ЭСДО, где показано присутствие $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (табл. 2). Массовая доля $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ в образце «ИК» составляет 6,5 %, а в образце «Аналог ИК» — всего 2,6 %, и этот образец более активен как катализатор.

С помощью программного обеспечения «Стехиографа» в случае проточного варианта растворения и путем простого расчета в случае растворения стационарным способом получили количества всех найденных фаз (табл. 3). Точность количественных результа-

Таблица 2. Результаты качественного анализа Al – Cr-катализаторов различными физическими методами

Метод	Фазы
РФА	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Твердый раствор Cr (III) в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Твердый раствор Al (III) в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ПЭМ	Твердый раствор Cr (III) в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
	Твердый раствор Al (III) в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ЭСДО	Твердый раствор Cr (III) в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Cr (VI), стабилизированный на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в виде CrO_3)
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
ТПВ	Слабосвязанный растворимый в воде Cr (VI)
	Прочносвязанный не растворимый в воде Cr (VI)

Таблица 3. Результаты фазового анализа (массовая доля, %) образцов одинакового элементного состава, приготовленных в разных условиях

Номер фазы	Фаза	«ИК» (менее активный)		«Аналог ИК» (более активный)	
		Cr	Al	Cr	Al
1	Фаза твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 с фрагментарной формулой Cr_xAl_1 : значение x определено как среднее с приведенной погрешностью	3,5	14,1	7,0	24,3
2	Водорастворимая фаза Cr (VI)	$\text{Cr}_{0,13 \pm 0,003}\text{Al}_1$	—	$\text{Cr}_{0,15 \pm 0,007}\text{Al}_1$	—
3	Водонерастворимая фаза Cr (VI) — связана с фазой № 4	0,9	—	1,1	—
4	Хорошо растворимая фаза Al_2O_3 — растворяется в мягких условиях вместе с фазой № 3	0,4	—	0,4	—
5	Фаза Al_2O_3 в виде неоднородности в фазе № 1, растворяется вместе с ней	—	0,6	—	0,7
6	Микрорасстворимая фаза Cr_2O_3 в виде неоднородности в фазе № 1, растворяются вместе с ней	—	0,4	—	0,6
7	Растворение в стационарном реакторе: общее количество хрома и алюминия в трудно растворимом остатке	1,4	—	1,0	—
	Найдено Cr и Al в фазах по результатам ДР-анализа	8,2	24,7	4,3	16,2
	Найдено Cr и Al по результатам общего анализа	14,4	39,8	13,8	41,8
		$14,3 \pm 0,3$	$39,6 \pm 0,5$	$13,7 \pm 0,3$	$41,9 \pm 0,5$

тов можно оценить по сведениям, приведенным в двух последних строках табл. 3.

Качественные результаты фазового анализа методом ДР хорошо согласуются с ранее полученными результатами физических методов, которые приведены в работе [1] и в табл. 2. Количественные же результаты впервые получены только методом ДР.

Таким образом, с использованием метода дифференцирующего растворения — метода химического фазового анализа — проведен качественный и количественный фазовый анализ Al – Cr-катализатора с большим содержанием хрома, находящегося в разных валентных формах (Cr (VI) и Cr (III)). Из результатов следует, что образцы «ИК» и «Аналог ИК» различаются количествами найденных фаз. В обоих образцах определены фаза твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 , фаза Cr (VI), частично свободного от оксида алюминия и частично нестехиометрически связанного с ним. В объеме твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 есть примеси свободных Al_2O_3 и Cr_2O_3 , расположенные в нем в виде пространственных неоднородностей, т.е. распределенные по пространству, занимаемому твердым раствором, неравномерно, отдельными включениями. Основная же масса этих оксидов существует отдельно от твердых растворов $\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$ и $\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_1$ в виде труднорастворимых форм, которые можно отделить при проточном растворении и затем растворить в стационарных условиях ДР, что и было сделано. Они частично взаимосвязаны (мольное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \approx 1:1$) и растворяются вместе, причем количество Al и Cr в этих связанных образованиях одинаково для обоих катализаторов (0,8 % Al и 1,7 % Cr). Это может быть промежуточное образование между механической смесью и неупорядоченным твердым раствором. Выводы об этом мы делаем по виду стехиограммы на рис. 3 (она приближается к прямолинейной). Более конкретные свидетельства образования $\text{Al}_2\text{O}_3 +$

Cr_2O_3 (мольное соотношение $\approx 1:1$) получены с помощью методов РФА и ПЭМ: показано присутствие в пробах твердого раствора Al (III) в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (см. табл. 2). Кроме взаимосвязанных оксидов, в труднорастворимом остатке есть свободные друг от друга фазы Cr_2O_3 и Al_2O_3 , причем их количества в двух катализаторах сильно разнятся: проба «ИК» содержит примерно в 2 раза больше труднорастворимой фазы Cr_2O_3 по сравнению с пробой «Аналог ИК» (6,5 и 2,6 % соответственно) и примерно в 1,5 раза больше труднорастворимой фазы Al_2O_3 (23,9 и 15,4 % соответственно). Кроме того, твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 в случае пробы «Аналог ИК» более концентрированный ($\text{Cr}_{0,15}\text{Al}_1$), чем для «ИК» ($\text{Cr}_{0,13}\text{Al}_1$), и его массовая доля в пробе «Аналог ИК» почти в 2 раза выше (31,3 и 17,6 % соответственно). На наш взгляд, разная каталитическая активность проб «ИК» и «Аналог ИК» напрямую связана с различиями в массовой доле и концентрации твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 , а также и в массовой доле труднорастворимых Cr_2O_3 и Al_2O_3 , которые не принимают участия в каталитической реакции, но могут играть определенную роль в стабилизации структуры носителя при прокаливании [1]. Катализатор «Аналог ИК» существенно более активный и стабильный в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немыкина Е. И., Пахомов Н. А., Данилевич В. В. и др. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивности гиббсита / Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 929 – 937.
2. Немыкина Е. И. Исследование и оптимизация микросферического алюмо-хромового катализатора дегидрирования $\text{C}_3 - \text{C}_4$ парафинов на основе продукта центробежной термоактивности гиббсита: дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2012. — 157 с.
3. Костюков А. И., Боронский М. Г., Расторгуев А. А. и др. Фотолуминесцентная характеристика наноструктурированных алюмохромовых катализаторов / Сб. тезисов 2-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функцио-

- нальных материалов» МИССФМ-2013, Новосибирск, 21 – 25 октября. С. 144.
4. Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А., Довлитова Л. С. Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473 – 479.
 5. Болдырева Н. Н. Развитие методологии и техники дифференцирующего растворения — безэталонного стехиографического метода фазового анализа: дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2001. — 139 с.
 6. Болдырева Н. Н., Купцов А. В., Довлитова Л. С., Почтарь А. А. Изучение фазового состава Fe – Co-катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 6. С. 11 – 15.
 7. Болдырева Н. Н., Купцов А. В. Изучение фазового состава Al – Cr-катализаторов стехиографическим методом дифференцирующего растворения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 12 – 17.

Substances analysis

UDC 543.61.62

DETERMINATION OF THE PHASE COMPOSITION OF HIGH CHROMIUM Al – Cr-CATALYSTS USING STOICHIOPHGRAPHIC METHOD OF DIFFERENTIAL DISSOLUTION

© N. N. Boldyreva and A. V. Kuptsov

Submitted November 1, 2016.

Granular Al-Cr catalysts of paraffin dehydrogenation in a fixed bed with a chromium mass fraction about 14% are studied using stoichiographic method of differential dissolution (DD). The experiment on obtaining qualitative and quantitative results of phase analysis for those objects is described. Differences in the phase composition of two catalysts of the same composition with different catalytic activity are observed: both catalysts have the same set of phases, but differ in their amount. The obtained results are compared with the known qualitative results of physical methods. Conclusions are made about the coincidence of qualitative results of chemical and physical methods of phase analysis.

Keywords: Al – Cr-catalysts; method of differential dissolution; phase composition; valence forms of chromium; kinetic curves; stoichiogram.

REFERENCES

1. Nemykina E. I., Pakhomov N. A., Danilevich V. V., et al. Effect of chromium content on the properties of a microspherical alumina-chromium catalyst for isobutane dehydrogenation prepared with the use of a centrifugal thermal activation product of gibbsite / Kinet. Kataliz. 2010. Vol. 51. N 6. P. 929 – 937 [in Russian].
2. Nemykina E. I. Research and optimization of microsphere aluminium-chromium catalyst of C₃ – C₄ paraffins dehydrogenation based on the product of centrifugal thermal activation of gibbsite. Candidate's thesis. — Novosibirsk, 2012. — 157 p. [in Russian].
3. Kostyukov A. I., Boronskii M. G., Rastorguev A. A., et al. Photoluminescent characterization of nanostructured alumina chromium catalysts / 2nd All-Russian Scientific Conference "Methods for studying the composition and structure of functional materials MISSFM-2013," Novosibirsk, October 21 – 25. P. 144 [in Russian].
4. Malakhov V. V., Boldyreva N. N., Vlasov A. A., Dovlitova L. S. Methodology and procedure of the stoichiographic analysis of solid inorganic substances and materials / Zh. Analit. Khimii. 2011. Vol. 66. N 5. P. 473 – 479 [in Russian].
5. Boldyreva N. N. Development of the methodology and techniques of differential dissolution — standardless stoichiographic phase analysis method. Candidate's thesis. — Novosibirsk, 2001. — 139 p. [in Russian].
6. Boldyreva N. N., Kuptsov A. V., Dovlitova L. S., Pochtar' A. A. Study of the phase composition of Fe – Co-catalysts using a stoichiographic method of differentiating dissolution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 6. P. 11 – 15 [in Russian].
7. Boldyreva N. N., Kuptsov A. V. Study of Al – Cr-catalysts phase composition using stoichiographic method of differential dissolution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 10. P. 12 – 17.