

V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С УЧАСТИЕМ СТРАН СНГ

Научные основы приготовления и технологии катализаторов

IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С УЧАСТИЕМ СТРАН СНГ

Проблемы дезактивации катализаторов

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Научный совет по катализу ОХНМ.РАН

**V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”**

**IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”**

6 - 9 сентября 2004 г.

г. Омск

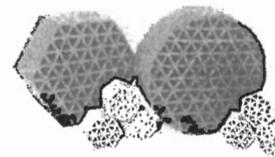
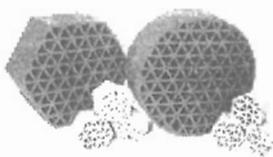
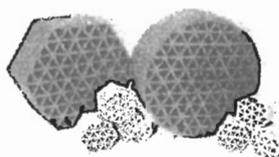
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск-2004

Организаторы конференций

- **Министерство образования и науки Российской Федерации, Москва**
- **Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва**
- **Омский научный центр СО РАН, Омск**
- **Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**
- **Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск**
- **Правительство Омской области**
- **Ассоциация нефтехимиков и нефтепереработчиков, Омск**
- **Российский фонд фундаментальных исследований, Москва**

© Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004



Организационный комитет

Председатель:

Р.А. Буянов Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Председатель:

В.А. Лихолобов Омский научный центр СО РАН, Омск

Заместитель председателя:

В.К. Дуплякин Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Заместитель председателя:

В.А. Собянин Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Члены Оргкомитета:

Е.З. Голосман ОАО "Новомосковский институт азотной промышленности",
Новомосковск

У.М. Джемилев Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

Г.Р. Котельников АО НПП "ЯРСИНТЕЗ", Ярославль

В.В. Лунин Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва

И.И. Моисеев Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

В.Н. Пармон Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

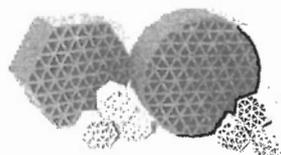
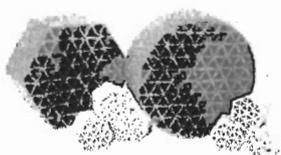
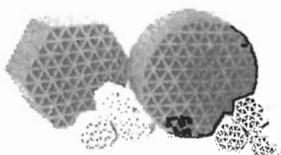
А.Г. Третьяков Комитет по образованию, науке, культуре и молодежной
политике Законодательного Собрания Омской области

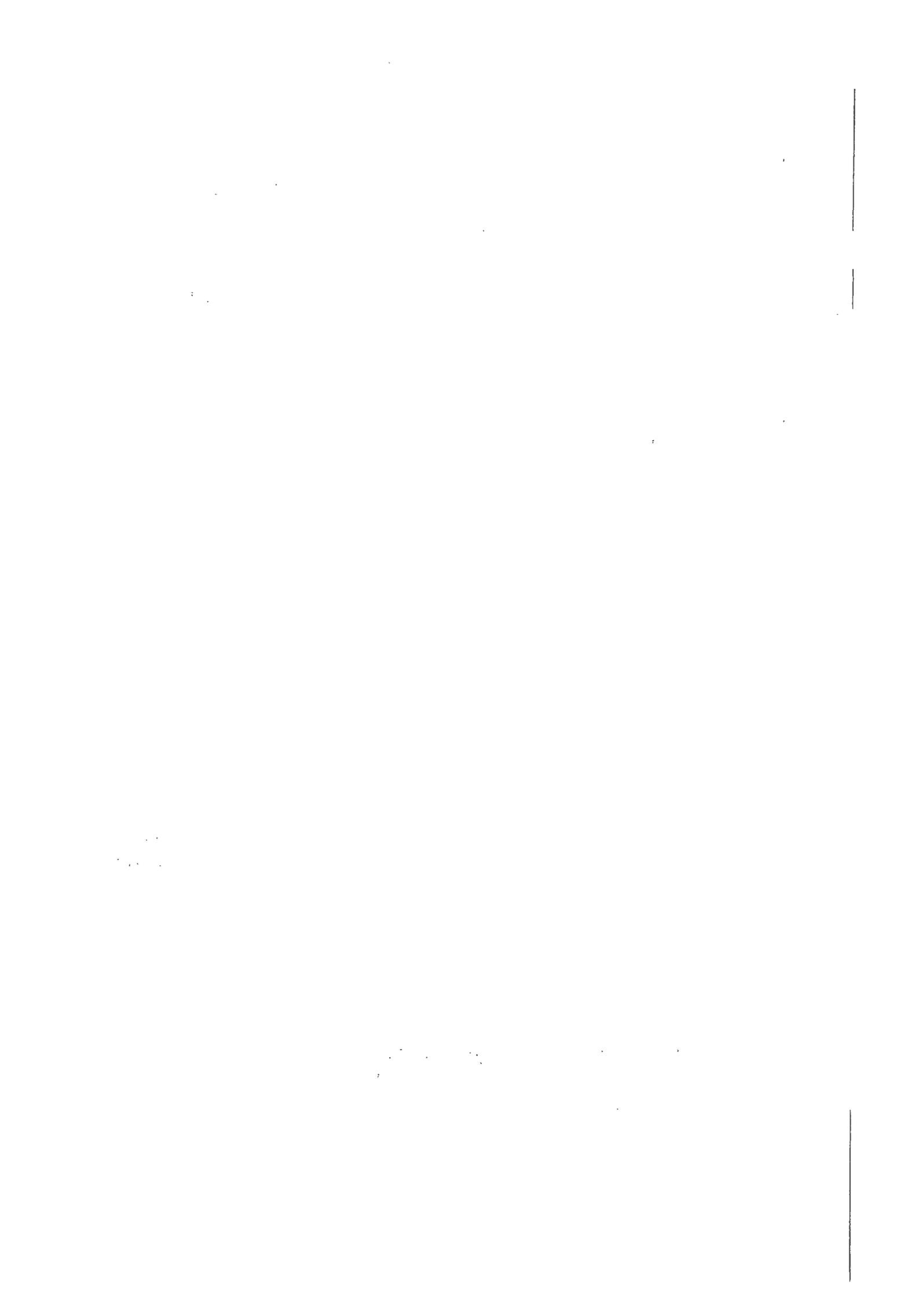
Б.А. Трофимов Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

Секретариат:

Л.Я. Старцева Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

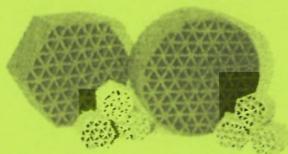
Р.Х. Карымова Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск





ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

**V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Научные основы приготовления и технологии
катализаторов”
ПП-1 ÷ ПП-12**



**IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Проблемы дезактивации катализаторов”
ПД-1 ÷ ПД-2**



**Секция “Металлокомплексный катализ
в органическом и металлоорганическом
синтезе”
ПМК1 ÷ ПМК-2**



СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И СОЗДАНИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Пахомов Н.А., Буянов Р.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su

Двадцатый век ознаменовался стремительным развитием и промышленным освоением многочисленных каталитических процессов. Это стало возможным благодаря огромному разнообразию созданных катализаторов. Во второй половине прошедшего столетия такое разнообразие катализаторов стимулировало возникновение самостоятельного научного направления, которое сегодня сформировалось в «научные основы приготовления и технологии катализаторов». От того, на сколько разумно мы можем это делать, зависит эффективность промышленных каталитических процессов.

Анализируя состояние работ в этой области исследований, сегодня можно отметить интенсивный поиск все новых и новых методов приготовления катализаторов. В результате появились термины «традиционные» и «новые» методы приготовления. К традиционным, естественно, отнесли давно освоенные методы, ориентированные на, казалось бы, простейшие химические операции: осаждение, соосаждение, нанесение пропиткой носителей, термическое разложение, механическое смешение и некоторые другие.

К новым методам относятся способы, основанные на современных достижениях различных областей науки в последние несколько десятилетий. Здесь можно говорить об удивительном разнообразии, порой даже экзотичности предлагаемых решений. Появилось даже мнение, что традиционные методы себя исчерпали в свете новых проблем. Это проблемы экологии, революционного усовершенствования процессов и реакторов на научной основе, интенсификация процессов, энергосбережение и т.д. Таким образом, «научные основы приготовления и технологии катализаторов» сегодня призваны переосмыслить устоявшиеся представления о традиционных методах приготовления катализаторов и привлечь все новейшие достижения науки не только для создания новых методов, но и для дальнейшего развития и усовершенствования традиционных методов.

В нашем докладе на нескольких примерах мы проиллюстрируем возможность придать второе дыхание традиционным методам, опираясь на более глубокое понимание их особенностей и закономерностей. Будет дан краткий обзор некоторых наиболее интересных работ в этой области. Среди них теоретические и экспериментальные основы синтеза пористых материалов по золь-гель методу с использованием алкоксидов. В качестве одного из многочисленных примеров применения данного метода, в сочетании с методом сушки в сверхкритических условиях, рассмотрены закономерности синтеза высокодисперсных частиц аэрогеля MgO, обладающего свойствами уникального деструктивного сорбента и катализатора. Будут рассмотрены новые приемы нанесения активного компонента на носители: методом осаждения, именуемый в англоязычной научной литературе как метод «deposition – precipitation», с использованием коллоидных систем (золей оксидов и металлов) или микроэмульсий и др.

Что же касается так называемых новых, пока еще нетрадиционных методов приготовления, то будет дан их обзор, краткая характеристика, оценка перспективности, областей и масштабов применения. При этом следует отметить, что деление различных методов на традиционные и новые иногда достаточно условное, поскольку часто в целом новые подходы в приготовлении ориентируются на использование достаточно хорошо известных ранее операций. К числу таких методов, по-видимому, можно отнести пиролиз летучих соединений металлов на нагретых поверхностях, разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхностях носителей. Это также химическая металлизация с формированием пленочных структур на диэлектриках, ионное наложение через определенное число циклов хемосорбции разных ионов, электролитическое осаждение металлов, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, синтез в сверхкритических условиях, механохимический синтез веществ непосредственно в процессе размолла в мелющих аппаратах высокой энергонапряженности и ряд других методов.

К числу методов, которые полноправно можно рассматривать как новые методы приготовления катализаторов, мы отнесли плазмохимию, ультразвуковые методы (сонохимию), электронно- и ионнолучевые методы, лазерное и катодное испарение с последующей конденсацией металлов, микродуговое оксидирование сплавов с получением активных оксидов, синтез в суб- и надкритической воде.

Работа поддержана грантом Минпромнауки ИИ-2120.2003.3

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ТЕНДЕНЦИИ

Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: val@incat.okno.ru

Катализаторы на углеродных носителях находят широкое применение в процессах нефтехимического и органического синтеза. Подавляющее большинство из них содержат нанесенную твердую фазу различных химических соединений: (кислот, например, полифосфорные; солей, например, ацетат цинка, хлорид ртути; или металлов, например, палладий, платина). Несмотря на инертность собственно углеродного носителя к реакционным средам (реагентам каталитических реакций), его физико-химические свойства оказывают существенное влияние на каталитические свойства нанесенного компонента. Поэтому установление природы этого влияния (эффектов природы носителя) с целью использования этих знаний для оптимизации состава катализатора (физико-химического состояния нанесенного компонента) и выявления путей достижения такого состояния при синтезе катализаторов является актуальным направлением исследований в области научных основ приготовления катализаторов на углеродных носителях.

В докладе представлены данные физико-химических и каталитических исследований механизмов формирования катализаторов, содержащих в качестве нанесенного компонента:

- а) фосфорные кислоты (катализаторы олигомеризации олефинов);
- б) металлический палладий (катализаторы гидрирования).

С использованием широкого набора методов физико-химического анализа (XPS, NMR, IREM, XRD) изучены стадии формирования предшественников активных центров этих катализаторов. Установлено, что на протекание этих стадий влияют химический состав поверхности углеродного носителя (функциональный покров), а также нанотекстура кристаллитов углерода (тип грани кристаллита, выходящей на поверхность частицы углеродного материала).

Полученные данные были использованы для усовершенствования катализаторов олигомеризации пропилена на основе силикофосфатов. Установлены параметры

III-2

синтеза вводимой в углеродную матрицу активной фазы, обеспечивающие достижение высокой активности, селективности и стабильности катализатора. Выявленные закономерности легли в основу технологии получения усовершенствованного катализатора олигомеризации пропилена и катализатора димеризации альфа-метилстирола.

В случае системы «палладий на угле» данные физико-химических исследований позволили оптимизировать методы получения предшественников частиц металлического палладия для конкретного гидрогенизационного процесса. При синтезе таких катализаторов необходимо достичь оптимальную для данного процесса дисперсность и ширину распределения частиц металла по размеру, регулируемые природой мест их локализации на поверхности углеродного носителя, которые, в свою очередь, определяются природой наносимого предшественника и способом предварительной обработки носителя. Действие этих факторов продемонстрировано на конкретных примерах, связанных с разработкой технологии получения катализаторов для процессов гидрирования нитроароматических соединений, диспропорционирования канифоли и гидроочистки мономеров.

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К КОНСТРУИРОВАНИЮ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ИХ ПРОИЗВОДСТВУ

Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: dvk@incat.okno.ru

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность насыщена каталитическими технологиями, и поэтому является основным потребителем катализаторов. Последние достижения в этой области демонстрируют существенный прогресс как в повышении эффективности известных каталитических систем, так и в создании принципиально новых. В этом отношении показательны системы кислотного действия, как катализаторы нового поколения для процессов алкилирования и скелетной изомеризации углеводородов, а также переход от равновесных процессов традиционной гидроочистки к неравновесному окислительному катализу, обеспечивающему достижение сверхнизких содержаний сероорганических соединений в моторных топливах.

Анализ современного состояния и перспектив развития нефтеперерабатывающего комплекса показывает, что для решения стоящих проблем требуется существенное повышение технического уровня промышленных катализаторов, прежде всего для базовых процессов, обеспечивающих производство высококачественных моторных топлив.

Эволюция развития процессов крекинга, риформинга, алкилирования, изомеризации, гидропереработки предъявляет все более высокие требования к качеству катализаторов, с достижением которых прежде эффективный эмпирический подход справляется все хуже и хуже. Рабочим, все в более нарастающем масштабе, становится системный подход, основанный на методах конструирования активной поверхности и катализатора как изделия.

Достигнутый уровень понимания устройства и закономерностей эксплуатации катализаторов базовых процессов позволяет отказаться от распространенной схемы изучения влияния условий приготовления на каталитические свойства и перейти на более высокий уровень – решение конкретных задач тонкого неорганического синтеза: молекулярный дизайн активного компонента, полифункциональность каталитического

III-3

действия, оптимизация пористой структуры и топография распределения активной поверхности в ней.

Иллюстрацией этого концептуального подхода к созданию новых катализаторов, в сочетании с развитыми научными представлениями о природе активной поверхности, является экспериментальный материал на примере конструирования катализаторов крекинга, риформинга, алкилирования.

Общая черта современного состояния научных основ приготовления и технологии катализаторов состоит в том, что большинство научных разработок российских катализаторов находится в неостребованной или неусваиваемой промышленностью стадии по причине своей незавершенности. Выполнена, как правило, наиболее интеллектуальная и малозатратная часть работ. Существовавший и ранее разрыв между наукой и практикой за последнее десятилетие увеличился почти до параллельного существования. Купить импортный катализатор у мировых производителей оказывается проще и выгодней, чем нести затраты на собственное производство. Уже в настоящее время очевидна такая масштабная катализаторная зависимость от импорта, которая ведет к уничтожению катализаторной подотрасли и, следовательно, к прекращению выпуска стратегически важной для России продукции, определяющей технологическую и финансовую безопасность экономики страны.

Актуальность принятия безотлагательных государственных решений, направленных на поддержку и развитие науки и производства катализаторов, особенно очевидна в свете провозглашаемой Правительством РФ стратегии инновационного пути развития экономики страны и диверсификации структуры экспорта. Полагаю, что в материалах конференции этому вопросу будет уделено пристальное внимание.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Бальжинимаев Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: balzh@catalysis.nsk.su

Стеклотканые кремнеземные материалы (77-80 % SiO_2 , 16-18 % Na_2O , 2-5 % Al_2O_3) производятся достаточно давно и широко используются в промышленности в качестве тепло- и электроизоляторов. Они представляют собой элементарные стекловолокна диаметром 7-10 μm , свитые в отдельные нити размером 0,1-1 мм, которые, в свою очередь, переплетены в тканевые полотна. Интерес к использованию этих материалов в катализе обусловлен их очевидными преимуществами в массо- и теплопереносе, гидродинамических характеристиках, механической прочности, что позволяет перейти от традиционных насыпных слоев к структурированным слоям катализатора любой формы.

В данной лекции изложен опыт Института катализа в использовании стекловолокнистых материалов в качестве катализаторов, включая особенности их приготовления, охарактеризования и испытаний в реакциях окисления углеводородов, диоксида серы, селективного гидрирования этилен-ацетиленовой смеси, deNO_x углеводородами, окислительной деструкции хлорорганических соединений.

Ключевой стадией в приготовлении катализатора является активированная пропитка носителя растворами солей (комплексов) Pt, Pd, Al, Co, Cu и их комбинаций, в ходе которой соответствующие катионы диффундируют в объем стекломатрицы и заменяют протоны гидроксильных групп. В результате активный компонент в количестве порядка сотых долей процента стабилизируется в высокодисперсном состоянии (кластеры или отдельные ионы) и локализуется в периферийных слоях стекловолокон на глубине до 100 Å.

Основными факторами, обеспечивающими высокие активность, селективность и стабильность стекловолокнистых катализаторов в вышеперечисленных реакциях являются:

- 1) стабилизация высокодисперсных состояний (< 10 Å) или отдельных катионов металлов в стекломатрице носителя. В глубоком окислении углеводородов скорость

реакции более чем на порядок превышала таковую для традиционных нанесенных катализаторов, хотя содержание платины в стеклотканях было на 2 порядка меньше. Кроме того, стекловолоконистые катализаторы проявляли высокую термическую стабильность, так что спекания наночастиц Pt не происходило вплоть до 700-800 °С;

- 2) локализация активных наночастиц в объеме стекловолокон. Это означает, что каталитические свойства определяются не только стадиями химического взаимодействия реагентов с активными центрами, но и особенностями их транспорта в объем стекломатрицы. Установлено, что полярные или поляризуемые молекулы более эффективно диффундируют к активным центрам. В гидрировании ацетилен-этиленовых смесей легкополяризуемые молекулы C_2H_2 (но не C_2H_4) преимущественно диффундировали к центрам Pd, обеспечивая, таким образом, практически 100% селективность реакции.

Способность стекловолоконистых материалов селективно поглощать полярные молекулы, а также стабилизировать высокодисперсные (неравновесные) состояния позволило создать эффективные катализаторы для окислительной деструкции хлороорганических отходов, селективного восстановления оксидов азота в избытке кислорода. Так, в относительно мягких условиях достигается практически 100 % деструкция хлороорганических соединений, включая промышленные отходы от производства винилхлорида. При этом не обнаружено образования хлора, фосгена и диоксинов.

На базе пульсационного пропитывателя введена в эксплуатацию опытная технологическая линия для производства стеклотканых катализаторов мощностью около 1000 м²/год. На Бийском олеумном заводе построена пилотная установка мощностью 200 м³/час, и успешно проведены испытания катализатора в окислении SO₂. Показано, что при сопоставимых нагрузках температура зажигания на 50-60 °С ниже, чем для лучших низкотемпературных ванадиевых катализаторов производства серной кислоты. На сертифицированном стенде ФГУП НИКТИД (г. Владимир) проведены первые испытания нейтрализатора, изготовленного на основе стекловолоконистых катализаторов, для очистки выхлопных газов дизельных двигателей. Показано, что уровень очистки удовлетворяет европейским нормам Euro II и Euro III.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-03-22004 и 02-03-32480) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ (государственный контракт № 35.663.11.0046 от 31.01.2002).

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА. ПРОБЛЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА

Доронин В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: doronin@incat.okno.ru

Отбор продуктов крекинга и их качество существенно зависят от свойств применяемого катализатора крекинга. При этом для обеспечения потребностей нефтепереработки необходимо иметь номенклатуру катализаторов крекинга, которая бы позволяла перерабатывать сырье различного состава, включая нефтепродукты вторичного применения, обеспечивать необходимую структуру отбора продуктов крекинга и их качество с учетом сезонных колебаний спроса. Номенклатура катализаторов крекинга должна дополняться системой добавок к катализаторам, обеспечивающей быстрый вывод установок на необходимые показатели.

Катализаторы крекинга являются многофункциональными системами и, кроме обеспечения необходимого уровня основных показателей - активности и селективности превращений, должны обеспечивать:

- перенос из регенератора в реактор оксидов серы и их превращение в сероводород;
- низкий расход катализатора на тонну перерабатываемого сырья (высокие механические свойства микросферы и требуемый фракционный состав);
- металлоустойчивость катализатора к отравляющему действию ванадия и никеля при переработке остаточного сырья;
- хорошую регенерируемость до низких остаточных содержаний кокса на регенерированном катализаторе и высокую степень отпарки катализатора от углеводородов в отпарной секции.

Номенклатура катализаторов крекинга должна включать, как минимум, четыре базовых катализатора:

- катализатор с максимальным отбором бензиновой фракции (более 52 % масс.);
- катализатор с максимальным отбором пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций с высоким содержанием в них олефиновых углеводородов (нефтехимический вариант переработки сырья);

III-5

- катализатор для переработки смесей вакуумного газойля с мазутом;
- катализатор для получения максимума светлых нефтепродуктов.

Кроме базовых систем, номенклатура катализаторов крекинга должна включать каталитически активные добавки, обеспечивающие:

- снижение содержания серы в бензинах крекинга;
- дожигание оксида углерода в регенераторе;
- повышение октанового числа бензина;
- повышение содержания олефинов в газах крекинга.

В работе обсуждаются современные и перспективные способы достижения требований к сложноустроенной композиции катализаторов крекинга.

Цеолитный компонент. Являясь активным компонентом катализатора, для цеолитного компонента важнейшими характеристиками являются: размер и морфология кристаллов цеолита, катионный состав и взаиморасположение активных центров (катионных и декатионированных). Кроме того, регулируя степень деалюминирования цеолита на стадии приготовления, удастся изменять селективности превращения сырья в бензин, газ и кокс. Снижение выхода кокса на деалюминированных цеолитах позволяет создавать катализаторы для крекинга нефтяного остаточного сырья.

Оксид алюминия. В составе катализатора крекинга оксид алюминия позволяет регулировать степень деалюминирования цеолита при его эксплуатации, а также способствовать переносу оксидов серы из регенератора в реактор с превращением их в сероводород. Важнейшим фактором является также источник оксида алюминия в составе катализаторов крекинга (аморфный гидроксид, термоактивированный гидроксид, пептизированные гидроксиды сернистого или азотного осадения).

Аморфный алюмосиликат. Данный компонент в составе катализаторов крекинга играет роль в перераспределении оксида натрия между цеолитом и матрицей. Являясь хорошим катионообменником, аморфный алюмосиликат при термопаровых обработках выполняет роль своеобразного “насоса” для оксида натрия и позволяет достичь высокой активности цеолитного компонента. Кроме того, аморфный алюмосиликат позволяет регулировать активность матрицы катализатора, осуществлять первичный крекинг тяжелой части сырья и фактически незаменим в качестве компонента катализатора для крекинга остаточного сырья.

Природные глины. Основной функцией природных глин в составе катализаторов крекинга является регулирование пористой структуры катализаторов, в частности,

обеспечение макропористой структуры для транспорта крупных молекул нефтяного сырья. Используемые природные глины (бentonитовые и каолиновые глины) являются кристаллическими веществами с относительно большими кристаллами, и вместе с цеолитным компонентом позволяют построить жесткий скелет частицы катализатора и, тем самым, обеспечить ее высокие механические свойства. Использование бентонитовой или каолиновой природных глин, в различной степени позволяет регулировать свойства катализатора, например, свойства, приводящие к эрозии аппаратуры установок каталитического крекинга.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА МЕТАЛЛ-НИТЕВИДНЫЙ УГЛЕРОД: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ТЕХНОЛОГИИ

Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: molchanjv@catalysis.nsk.su

Долгое время образование нитевидного углерода на металлах подгруппы железа рассматривалось как вредное побочное явление ряда промышленных процессов. Недавно были обнаружены полезные свойства нитевидного углерода и найдены области его применения в качестве сорбентов, носителей для катализаторов, компонента конструкционных материалов.

Авторы первыми обратили внимание на другой компонент этой системы – частицы металла, связанные с углеродной нитью. Мы предположили, что эти частицы могут служить активным компонентом для каталитических реакций. Действительно, оказалось, что системы $M-C_{\text{нит}}$, где $M=Ni, Fe, Co$ и их сплавы с другими металлами проявляют каталитические свойства в реакциях, типичных для нанесенных металлических катализаторов: гидрирование ненасыщенных связей и функциональных групп, паровая и углекислотная конверсия метана, окисление CO и водорода, реакция Фишера-Тропша, метанирование CO , дегидрирование, гидродегидрохлорирование. Таким образом, разработана принципиально новая базовая каталитическая система на основе дисперсных частиц, встроенных в углеродные нити путем каталитического разложения углеводородов на этих частицах. Базовая модель позволяет синтезировать серию катализаторов для разных процессов.

Необычен способ приготовления новых катализаторов – каталитический процесс разложения углеводородов. Варьируя природу исходного катализатора, можно синтезировать металл-углеродные системы с содержанием металла от 0,25 до 90 % масс. Дисперсность частиц металла в зависимости от условий синтеза можно менять от 7 до 50 нм. В состав активного компонента, помимо металлов подгруппы железа, можно вводить $V, Mn, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, In, Sn, Pt$ и, по-видимому, другие металлы. Природа разлагаемого углеводорода влияет на морфологию как частиц металла, так и углеродной нити. Описанное многообразие варьируемых параметров позволяет целенаправленно создавать системы для конкретных каталитических реакций.

Наиболее интересные результаты были получены для каталитического гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефины. Установлено, что природа кристаллографических граней, доступных для реакционной среды, оказывает решающее влияние на селективность гидрирования. Изучение каталитических свойств

образцов с различной внешней огранкой и определение природы форм водорода показало, что кристаллографические грани никеля $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ ответственны за глубокое гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов до соответствующих алканов, тогда как грани $\langle 110 \rangle$ ответственны за селективное гидрирование до олефинов. Причиной этого являются различия в природе форм хемосорбированного водорода. На гранях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ образуются гидридная и атомарная формы водорода, а на грани $\langle 110 \rangle$ только атомарная форма. В процессе роста нитевидного углерода происходит трансформация формы частиц металла, и имеется возможность получать частицы, внешняя поверхность которых образована только гранями $\langle 110 \rangle$. Грань $\langle 100 \rangle$ исчезает в процессе трансформации, а грань $\langle 111 \rangle$ заблокирована углеродной нитью, что обусловлено механизмом образования нитевидного углерода. Образцы с такой огранкой проявляют высокую селективность по олефинам.

Полученная в фундаментальных исследованиях информация была использована для разработки катализаторов очистки мономеров от примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов. Разработана технология приготовления катализаторов. Нарботаны опытные образцы, испытания которых показали их высокую эффективность в очистке этилена от примесей ацетилена и бутенов от примесей бутадиена (табл. 1-3).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32158), Минпромнауки РФ (грант № ИШ-2120.2003.3) и Отделения химии и наук о материалах РАН (грант № 4.3.4).

Таблица 1. Очистка этилена от примесей ацетилена (% мол.).

Образец	T, °C	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆
исх. смесь		0,025	—
2,5% Ni	140	0,0003	—
2,6% вес. Ni _{0,8} Cu _{0,2}	100	0,002	—
	120	0,0001	—
5,2% Ni _{0,8} V _{0,14}	90	0,0001	—

Таблица 2. Очистка бутенов от примесей бутадиена (% мол.).

Образец	T, °C	C ₄ H ₆	C ₄ H ₁₀
исх. смесь		1,05	11,3
0,25% Ni _{0,9} Cu _{0,1}	150	<0,003	11,2
6,3% Fe	200	<0,003	11,2

Таблица 3. Очистка бутен-бутадиеновой смеси от примесей ацетиленовых углеводородов (% мол.).

Образец	T, °C	Σ C≡C	C ₄ H ₆
исх. смесь		0,23	43,6
0,25% вес. Ni _{0,9} Cu _{0,1}	100	<0,003	42,3
2,6% вес. Ni _{0,8} Cu _{0,2}	75	<0,003	43,8
5,5% вес. Ni _{0,9} Cu _{0,1}	30	<0,003	44,5
6% вес. Ni _{0,93} Pd _{0,07}	80	<0,003	43,2
6,3% Fe	160	<0,003	43,6

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР**

Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: belyi@incat.okno.ru

Ключевое значение в решении задач повышения эффективности процесса риформинга бензиновых фракций занимает комплексная задача повышения качества катализаторов и, в первую очередь, улучшение таких их свойств, как селективность катализа целевых реакций образования ароматических углеводородов и устойчивость к дезактивации в условиях повышенной жесткости процесса (ИОЧ 96-98п).

Системные исследования природы активной поверхности катализаторов риформинга [1, 2], выполненные за последние 20 лет, позволили установить важную роль ионных форм платины (Pt^{σ}) в составе Pt/Al_2O_3-Cl в катализе реакций риформинга и изучить физико-химические характеристики ионной платины (таблица 1).

Таблица 1.

Состояние	Стехиометрия хемосорбции		Частота поглощения адсорбированного C_{60} , cm^{-1}	Энергия связи уровня Pt $4s_{1/2}$, эВ	Атомная каталитическая активность, мол./ат. Pt $^{\sigma}$ с		
	Кислорода O/Pt	Водорода H/Pt			Гидрирование бензола 70 $^{\circ}$ C	Дегидрирование циклогексана 320 $^{\circ}$ C	Дегидроциклизация n-гептана 500 $^{\circ}$ C
Pt $^{\circ}$	1	1	2080	314,9	0,1	5	0,3
Pt $^{\sigma}$	0,5	2,0	2147	317,5	<10 $^{-3}$	1	3-4

Проведен цикл работ [3-4] по исследованию распределения платины по порам разного размера оксидных носителей (микрораспределение). Получены прямые данные об избирательном и непропорциональном микрораспределении Pt^0 и Pt^{σ} состояний. Обнаружена тесная взаимосвязь между механизмом лигандного замещения при сорбции предшественника активного компонента (рисунок 1) и микрораспределением и состоянием платины в катализаторах. На основании данных представлений сформулирован системный подход к конструированию катализаторов риформинга.

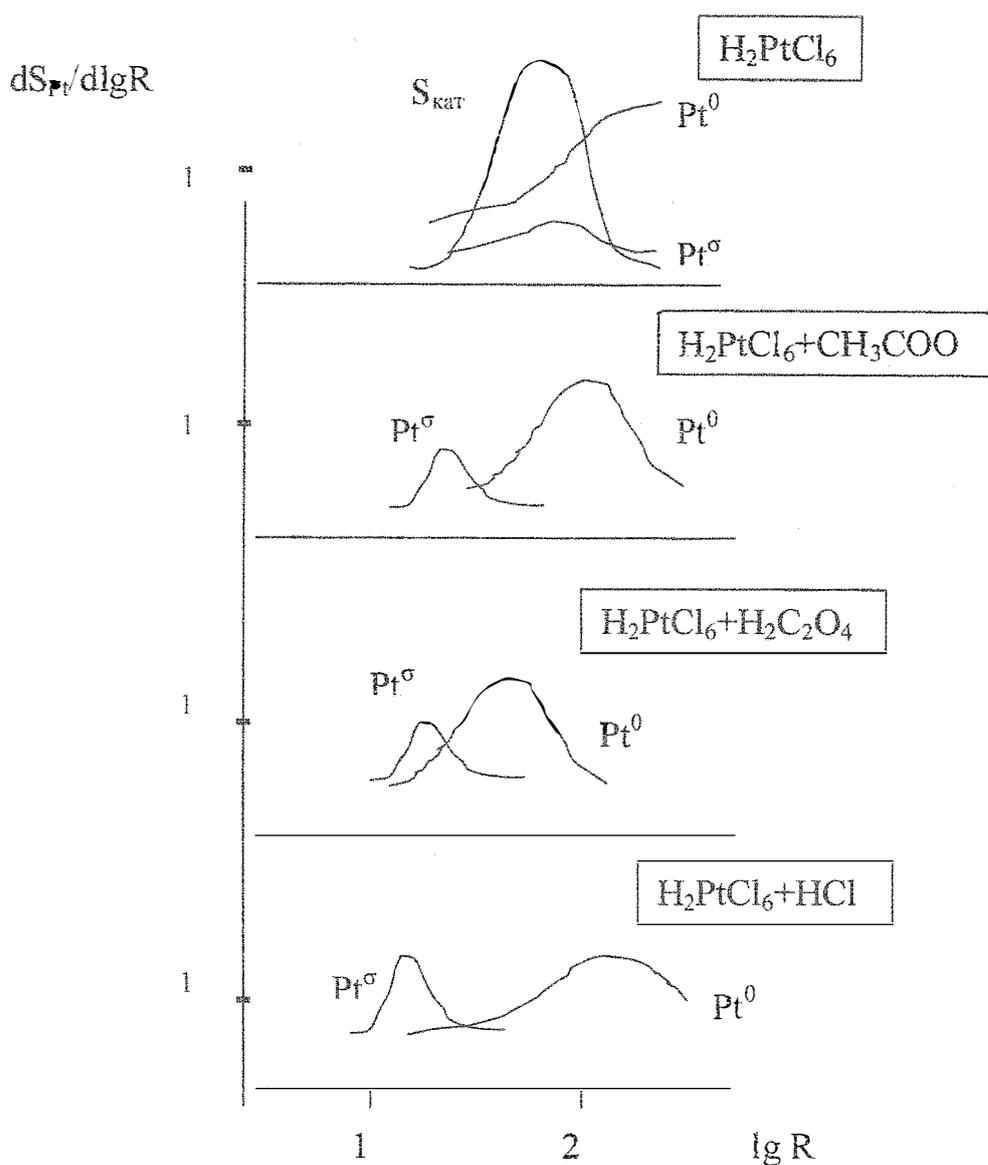


Рис. 1. Влияние природы конкурента в процессе адсорбции H_2PtCl_6 на состояние и микрораспределение Pt^\bullet и Pt^σ в структуре пор Al_2O_3 .

Конструирование представляет собой решение многофакторной задачи, в которой научные и технические аспекты тесно связаны между собой. Конструирование представляет собой решение следующих вопросов:

1. Синтеза поверхностных соединений в соответствии с представлениями о строении активных центров.

2. Достижение оптимальной топографии активного компонента в пористой структуре катализатора.
3. Оптимизация пористой структуры и химического состава носителя.
4. Оптимизация формы, размера зерна и прочности гранул катализатора.
5. Создание технологий.

Применение системного подхода в создании катализаторов серии ПР позволило за довольно короткое время увеличить долю состояния Pt⁰ в катализаторах до 70 %.

В стадии освоения промышленного производства новых катализаторов (1988 – 1995 гг.) было выявлено несоответствие уровня и возможностей существующих технологических схем и оборудования катализаторных заводов для реализации оптимальных способов приготовления новых катализаторов. Однако, развиваемые представления об устройстве катализаторов риформинга позволили обосновать условия осуществления основных стадий в производстве носителей и катализаторов.

Освоение производства состояло в разработке, создании и пуске в эксплуатацию следующих технологий:

- непрерывного осаждения в производстве гидроксида алюминия нитратным способом;
- пластификация и модифицирование гидроксида алюминия;
- углеродно – аммиачной формовке в производстве сферического носителя;
- вакуумного увлажнения и циркуляционной пропитки в стадии нанесения активных компонентов;
- прокали, активации и восстановления полиметаллических катализаторов.

Совокупность данных технологий определяет механизм закрепления предшественников активного компонента, области их локализации в пористой структуре носителей и, как следствие, состояние платины в составе активных центров и их каталитические свойства.

Производство катализаторов серии ПР освоено в производственном масштабе. Первая промышленная партия выпущена в 1992 году. Всего выпущено 5 промышленных партий (200 тонн). Производство катализаторов осуществляется по лицензии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в ЗАО «Промышленные катализаторы ТНК-БП» г. Рязань, ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» НК «ЮКОС».

В настоящее время катализаторы эксплуатируются: ОАО «Рязанский НПЗ» – 2 установки мощностью 900 тыс. т/год; ОАО «Кинеш» НК «Сургутнефтегаз», г. Кириши – 1 установка мощностью 300 тыс. т/год; НПК «Галичина», г. Дрогобыч, Украина - 1 установка мощностью 300 тыс. т/год; ООО «Линос-ТНК-БП», г. Лисичанск, Украина - 1 установка мощностью 1000 тыс. т/год;

Катализаторы серии ПР в условиях промышленной эксплуатации продемонстрировали более высокую селективность ароматизации сырья, чем современные аналоги. Это проявляется в более высоком выходе риформата (на 3-5 % масс.), большей величине октанового числа (ИОЧ 95-96), более высоком выходе водорода (на 0,5-1,0 %), меньшим содержанием бензола и толуола, и большим содержанием ароматических углеводородов C_8^+ .

Литература

1. Belyi A.S. /New notion of active surface composition of reforming catalysts// React. Kinet. Catal. Lett., 1996, V56, #2, P349-359
2. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др, «Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса»// Катализ в промышленности, 2003, № 6, с. 3-12
3. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б. и др./ «Распределение платины в структуре Pt/Al₂O₃»// Кинетика и катализ, 1986, т.27, № 6, с.1414-1418
4. Смирнова И.В., Белый А.С., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К./ «Влияние условий пропитки на распределение платины в поровой структуре Al₂O₃»// Кинетика и катализ, 1990, т.31, № 3, с.687-691

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОПОРИСТЫХ
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ**

Тихов С.Ф., Романенков В.Е.¹, Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И.²

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск*

²*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

E-mail: tikhov@catalysis.nsk.su

В работе представлены физико-химические и кинетические закономерности синтеза нового класса керамометаллических композитов типа Al_2O_3/Al , $MeO_x/Al_2O_3/Al$, $Me^1/Me^2O_x/Al_2O_3/Al$, либо керамических композитов на их основе, предназначенных для каталитических и адсорбционных процессов, требующих интенсивного теплопереноса. Эти системы могут быть использованы для фильтрации газов и жидкостей, создания компактных устройств с низким гидравлическим сопротивлением и высокой механической прочностью. Метод синтеза данных материалов основан на частичном окислении порошкообразного алюминия водой (ГТО) в замкнутом объеме путем автоклавирования, нагрева в воде, обработки паром. В результате, за счет процессов переноса в места контакта между частицами и увеличения объема твердой фазы, происходит консолидация порошка в механически прочный пористый композит с макропористой структурой. После терморазложения гидроксосоединений на воздухе формируется композит, в котором частицы металла равномерно распределены в матрице оксида алюминия с развитой микропористой структурой. Вариации метода включают: **1)** капсулирование малорастворимого порошкообразного активного компонента (АК) в матрице Al_2O_3/Al ; **2)** введение растворимого АК из жидкой фазы при пропитке гранулированных композитов; **3)** модифицирование в гидротермальных условиях на стадии окисления алюминия; **4)** окисление алюминия водой совместно с жесткими конструктивными элементами (трубками, стержнями, сетками), либо **5)** с выгорающими при высоких температурах материалами; **6)** доокисление оставшегося алюминия при температурах выше его точки плавления.

Были исследованы основные стадии формирования керметов.

а) **Стадия формирования порошкообразной шихты.** Исследована зависимость засыпки пресс-форм от свойств порошков алюминия и АК. Выведены балансовые соотношения, связывающие кажущуюся плотность исходной порошкообразной шихты и получаемого композита, в зависимости от содержания порошкообразного АК и степени превращения алюминия.

б) **Стадия гидротермального окисления алюминия** Исследован процесс окисления алюминия водяным паром в области температур 150-250 °С и давлений пара 500-5000 кПа, а также при 100 °С и атмосферном давлении с варьированием относительной концентрации алюминия в воде. Получены формальные кинетические уравнения описывающие процесс окисления алюминия водой. Показано, что данная реакция удовлетворительно описывается в рамках диффузионной кинетики. Оценены кажущийся порядок реакции и энергия активации. Обнаружено, что коэффициенты диффузии для алюминия различного генезиса отличаются более чем на два порядка. Показано, что коэффициенты диффузии зависят от текстуры пассивирующего оксидного слоя. Выделены отдельные стадии реакции гидротермального окисления алюминия. Обнаружено, что одновременно с окислением алюминия протекают процессы старения продуктов гидротермального синтеза, которые включают как фазовые переходы (образование байерита с дальнейшим формированием бемита), так и текстурные изменения агрегатов частиц, что приводит к изменению текстуры оксида алюминия после терморазложения. Исследовано влияние различных растворимых и нерастворимых допантов на реакционную способность алюминия.

в) **Стадия прокаливания.** Исследованы традиционные стадии терморазложения продуктов ГТО, а также стадии, касающиеся превращений оставшегося алюминия при высоких температурах. Показано, что окисление расплавленного алюминия не приводит к разрушению керамометаллических изделий. Обнаружено, что механизм терморазложения гидроксидов алюминия отличается от идеального псевдоморфного перехода, что существенно влияет на микропористую структуру получаемых оксидов алюминия.

Комплексно исследованы структурные, текстурные и механические свойства керметов различного типа при вариации отмеченных выше параметров. Приведены соотношения, связывающие удельный объем пор и механическую прочность гранул композитов с различными параметрами порошкообразной шихты и твердофазной реакции окисления алюминия, позволяющие прогнозировать данные свойства. Показано, что пористая структура композитных материалов на основе керметов отличается полидисперсным характером, промежуточным между традиционной

III-8

пористой оксидной керамикой и порошковыми проницаемыми материалами. Исследованы теплофизические свойства ряда керметов.

Синтезированы и исследованы каталитические системы с активным компонентом на основе перовскитов и платиновых металлов (для реакций полного окисления); на основе перовскитов, интерметаллидов и с использованием платиновых металлов (для реакции паровой конверсии метана и парциального окисления углеводородов в синтез-газ). Получены демонстрационные образцы с керметом, нанесенным на внутреннюю и/или внешнюю поверхность металлических труб, а также сотовых структур и пористых проницаемых материалов.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИЗКО- И ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ

Павлов М.И., Кутепов Б.И.¹

ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават

¹Институт нефтехимии и катализа АНРБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

В настоящее время синтезировано и охарактеризовано более 150 типов цеолитов, из которых нашли промышленное применение менее 10 структурных типов. Целью данной работы являлась разработка новых, перспективных для промышленной реализации, малоотходных методов синтеза цеолитов типов А, X, Y, пентасил и на их основе цеолитсодержащих катализаторов, адсорбентов и ионообменников.

В результате проведенных исследований разработаны и внедрены принципиально новые способы синтеза цеолитов в виде поликристаллических сростков - гранул, не содержащих связующих веществ. Синтезы основаны на низкотемпературной (60-100 °С) кристаллизации в щелочных алюминатных растворах гранул ксерогелей, полученных различными способами из кремний - и алюминийсодержащего сырья разной природы.

Разработаны:

- способ низкотемпературного (≤ 100 °С) прямого синтеза, без использования органических темплатов, высокомолекулярных (5,2-7,2), высокотермостабильных цеолитов типа Y, обладающих ~100 % степенью кристалличности;
- способы синтеза микросферического (50-100 мкм) цеолита типа пентасил, обладающего ~100 % степенью кристалличности, адсорбционной емкостью по парам н-гептана 0,15-0,17 см³/г и износоустойчивостью на уровне микросферических катализаторов крекинга углеводородов;
- способы получения гранулированных (60-80 мкм) цеолитсодержащих компонентов синтетических моющих средств, обладающих высокой (160-180 мг/г по СаО) катионообменной способностью. Синтезы основаны на распылительной сушке в потоке дымовых газов суспензии цеолита типа А в маточном растворе. Получены катионообменники, химический состав которых можно регулировать в широких пределах (цеолит типа А 59-94 % мас., содосиликатная часть 6-41 % мас.) частичным или полным использованием маточного раствора при нейтрализации содержащегося в нем гидроксида натрия углекислым газом.

СТРУКТУРНЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И БИНАРНЫХ
СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Иванова А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: iva@catalysis.nsk.su

Системы на основе оксидов щелочно- и редкоземельных элементов (о.щ.- р.з.э.) в последнее время привлекают повышенное внимание исследователей как перспективные композиции для различных химических реакций. Благодаря относительно высокой основности о.щ.- р.з.э. широко используются в реакциях окислительной конденсации углеводородов [1, 2], причем показано [3], что активность бинарных систем, например, Ca-Ce-O, выше по сравнению с индивидуальными оксидами Ca и Ce; гидрогенизации ненасыщенных кетонов [4]; в качестве носителей катализаторов (Fe/MgO, Ni/MgO, Ru/MgO, Ru/LnO_x – Ln = La, Ce, Sm) [5-8].

Из сопоставления значений электроотрицательности катионов E_f , рассчитанных по формуле: $E_f = 0.16 \cdot E_i / r$ (где E_i - последний потенциал ионизации катиона (эВ), r - радиус катиона) [9], следует, что оксиды, например, Y₂O₃ или La₂O₃ являются более сильными основаниями, чем MgO, но заметно уступают в этом CaO, SrO, BaO. Поэтому получение бинарных систем как на основе MgO, промотированного оксидами Y, La, Ce, так и на основе Y(La)₂O₃, промотированных оксидами Ca, Sr, Ba, может привести к повышению их основности и, как следствие, к увеличению эффективности катализатора в соответствующем процессе.

С использованием методов атомно-абсорбционной спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализов, низкотемпературной адсорбции азота и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул монооксида углерода и дейтерохлороформа были изучены структурные особенности, текстурные характеристики и кислотно-основные свойства как индивидуальных о.щ.- р.з.э., так и бинарных систем на их основе: M-Mg-O (M = Y, La, Ce); M-Y(La)-O (M = Ca, Sr, Ba).

Изучена взаимосвязь между условиями синтеза, природой и соотношением компонентов с фазовым составом, дисперсностью и поверхностными свойствами указанных систем. Показано, что, изменяя природу исходных веществ и условия синтеза, можно регулировать текстурные характеристики в широких пределах, при этом структура MgO и CaO практически не зависит от перечисленных параметров.

Фазовый состав бинарных систем определяется природой исходных компонентов. Системы Mg-Y-O в области температур 450-750 °С представляют собой смесь MgO и Y₂O₃. В системах Mg-La(Ce)-O происходит взаимодействие, соответственно помимо MgO присутствует продукт взаимодействия: либо La₂MgO_x, либо (Ce,Mg)O₂. Системы Y(La)-M-O (M = Ca, Sr, Ba) при MO около 5-10 мол.%, помимо фаз Y(La)₂O₃, содержат продукты взаимодействия M₂Y₂O₅, BaY₂O₄, MLa₂O₄, различающиеся термической устойчивостью.

Формирование текстурных характеристик оксидных бинарных композиций определяется температурой, атмосферой и режимом термической обработки. Величина удельной поверхности бинарных систем, как правило, выше удельной поверхности соответствующих индивидуальных оксидов; при этом суммарный объем пор и средний их диаметр уменьшаются в ряду: Mg-Y-O → Mg-La-O → Mg-Ce-O.

Кислотно-основные свойства рассматриваемых систем определяются не только природой исходных веществ, температурой обработки, но и атмосферой и режимом прокаливания гидроксидных предшественников. На поверхности MgO, прокаленного при 450 °С, присутствуют слабые льюисовские кислотные центры, суммарная концентрация которых составляет 1 мкмоль/м². Основные центры представлены тремя типами: слабыми (2245 см⁻¹), средними (2225 см⁻¹) и сильными (2156 см⁻¹), суммарная концентрация которых составляет 4,84 мкмоль/м². Повышение температуры обработки приводит не только к уменьшению суммарной концентрации основных центров, но и к перераспределению их по силе. Основность CaO, полученного при 900 °С, определенная по термо-программируемой десорбции CO₂, составляет 2,4 · 10⁻² мкмоль/м². Промотирование CaO лантаном приводит к снижению основности, тогда как промотирование лантаном + стронцием – повышает концентрацию основных центров, что согласуется с изменением электроотрицательности соответствующих катионов.

Литература

1. Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A. //J.Catal., 1987, V.103, P.302.
2. Крылов О.В. //Успехи химии, 1992, Т.61, Т 8, с.1550.
3. Valenzuela R.Y., Bueno G., Solbes A., Sabifia F., Martinez E., Corberan V.C. //Topics in Catal., 2001, V.15, N 2-4, P.181.
4. Szollosi G., Bartok M. //J.Mol.Catal., A: Chemical, 1999, V.148, P.265.
5. Stobbe D.E., van Buren F.R., Stobbe-Kreemers A.W., van Dillen A.J., Geus J.W. //J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1991, V.87, P.1631.
6. Иванова А.С., Боброва И.И., Мороз Э.М., Гаврилов В.Ю., Калинин А.С., Собянин В.А. //Кинетика и катализ, 1993, Т.34, N 4, С.758.
7. Yunusov S.M., Moroz B.L., Ivanova A.S., Likholobov V.A., Shur V.B. //J. Mol. Catal. A: Chemical. 1998. V. 132. № 3. P. 263.
8. Niwa Y., Aika K. //J. Catal. 1996. V. 162. № 1. P. 138
9. Tanaka K., Ozaki A. //J. Catal. 1967. V. 8. № 1. P. 1.

ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ, И ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ефремов В.Н., Голосман Е.З

●А● “Новомосковский институт азотной промышленности”, Новомосковск

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

При очистке различных технологических и выбросных газов высокую эффективность демонстрируют катализаторы, активным компонентом которых являются драгоценные металлы. Платиновые и палладиевые катализаторы обладают уникальными каталитическими свойствами, что предопределяет их применение в самых разнообразных каталитических реакциях. Дефицит и высокая стоимость этих контактов, а также их недостаточная прочность, термостабильность и безвозвратные потери в процессе эксплуатации сделали актуальной задачу по поиску и разработке неплатиновых катализаторов.

Имеющиеся в литературе сведения о том, что Ni-Cu твердые растворы по каталитическим свойствам более похожи на Pt, чем на чистый Ni, позволяют утверждать о перспективности замены платиновых и палладиевых катализаторов никель-медной каталитической системой. Известно применение Ni-Cu катализаторов в более чем 20 реакциях. Выбор никельмедной композиции в качестве активного компонента обусловлен высокой каталитической активностью в различных каталитических процессах, промотирующим влиянием меди на процесс восстановления никеля, доступностью сырьевых компонентов, применяющихся при изготовлении катализатора, невысокой стоимостью по сравнению с катализаторами платиновой группы.

В основу приготовления никельмедных катализаторов марки НКО положен метод химического смешения гидроксокарбонатов никеля и меди с алюминийсодержащими соединениями (γ - Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, алюминаты кальция) в присутствии конденсата, либо водных растворов аммиака, муравьиной или уксусной кислот.

Оптимизация химического состава и условий синтеза катализатора, приготовленного способом “совместного” химического смешения гидроксокарбонатов никеля (ГКН) и меди (ГКМ) с техническим алюминатом кальция (талюм), проведенная

с применением метода математического планирования эксперимента, позволила установить, что катализатор состава 25 % NiO – 10 % CuO – 65 % талюм имеет максимальные значения механической прочности (42-57 МПа), общей пористости (45-50 %), общей удельной поверхности (90-100 м²/г) и каталитической активности. По данному способу приготовления изготавливают таблетированные катализаторы в виде цилиндрических таблеток диаметром 5-6 мм и высотой 4-6 мм (НКО-2-1, НКО-2-2).

Способ “раздельного” введения алюмината кальция предусматривает химическое взаимодействие ГКН и ГКМ с активным оксидом алюминия в присутствии водного раствора аммиака и последующим внесением в прокаленную Ni-Cu-Al шихту талюма. Определены условия гидротермальной обработки (ГТО), в процессе которой осуществляется формирование механически прочной структуры катализатора. Данный способ приготовления позволяет изготавливать как таблетированные катализаторы в виде цилиндрических таблеток и колец, так и приготовленные методом экструзии контакты различной геометрической формы (НКО-2-3, НКО-2-3Ф).

В процессе приготовления в результате обменных химических реакций гидроксокарбонатов никеля и меди с техническим алюминатом кальция или активным оксидом алюминия в водноаммиачной среде происходит образование гидроксоалюминатов никеля и меди, смешанного гидроксоалюмината никеля и меди, смешанного гидроксокарбоната никеля и меди, являющихся предшественниками активной составляющей катализатора. В процессе термолиза образуются алюминаты никеля и меди, смешанный алюминат никеля и меди, а также твердый раствор NiO–CuO на основе кристаллической решетки NiO. Исследование стадии активации позволило установить тройную природу образования Ni–Cu твердого раствора, являющегося активной составляющей никельмедных контактов. Максимальное количество Ni-Cu твердого раствора, которое обуславливает наилучшие каталитические свойства, образуется в катализаторе при соотношении Ni/Cu = 3/1. Обнаружен и объяснен эффект низкотемпературного разложения (380 °C) в восстановительной среде кальцита, образующегося в результате обменного взаимодействия гидроксокарбонатов никеля и меди алюминатом кальция.

Катализатор (НКО-2-6), приготовленный методом пропитки керамического носителя азотнокислыми солями никеля и меди, наряду с высокой активностью, обладает низким гидравлическим сопротивлением, большой механической прочностью, которая не снижается в процессе эксплуатации, и устойчивостью при высоких температурах к воздействию окислительной среды. Активным компонентом,

как и в системе, приготовленной методом смешения, является Ni-Cu твердый раствор. Этот тип катализатора рекомендуется к использованию в процессах высокотемпературной комбинированной очистки отходящих газов от оксидов азота, оксида углерода и аммиака в установках получения слабой азотной кислоты под давлением, а также в процессах глубокого окисления углеводородов.

Разработанные Ni-Cu катализаторы, как и контакты платиновой группы, обладают полифункциональностью. Они проявляют высокие каталитические свойства в процессах гидрирования оксидов углерода. Остаточное содержание CO при $W=30000 \text{ ч}^{-1}$, давлении $1,0-2,88 \text{ МПа}$ и температурах $160-250 \text{ }^\circ\text{C}$ не превышает 10 ppm . Для них характерна высокая активность в процессах окисления аммиака ($\alpha = 90-95 \%$ при $850 \text{ }^\circ\text{C}$) и селективного окисления аммиака при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Были получены сопоставимые данные с наиболее эффективными цирконийсиликатными катализаторами в процессе крекинга мазута. Сумма выхода светлых нефтепродуктов достигает $41,0-64,0 \%$, а преобладающей при $290-350 \text{ }^\circ\text{C}$ является дизельная фракция ($57,8 \%$). При равенстве активности в процессе диссоциации аммиака применение катализаторов НКО-2-1 и НКО2-3 позволило снизить на $100-150 \text{ }^\circ\text{C}$ температуру активации по сравнению с никелевыми контактами марки КДА. Положительные результаты были получены при испытаниях разработанных катализаторов в процессах очистки отходящих коксовых газов от аммиака в присутствии органических соединений и воды. При $650 \text{ }^\circ\text{C}$ степень превращения аммиака составляла $99,2 \%$. Никельмедьцементсодержащие катализаторы марки НКО проявили высокие эксплуатационные качества в процессе глубокого окисления органических соединений. Эффективность окисления составляет $99,1-99,5 \%$ при $250-400 \text{ }^\circ\text{C}$. Разработанные катализаторы обладают высокой стабильностью и активностью в процессе очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Разработанные технологии изготовления внедрены в катализаторном производстве ОАО "Новомосковский институт азотной промышленности". Освоен промышленный выпуск никельмедных катализаторов.

СПЕЦИФИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Чернавский П.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: chern@kge.msu.ru

Обсуждаются вопросы приготовления катализаторов синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т) на примере Co-нанесенных систем и связанная с этим проблема оптимизации каталитической активности и селективности катализаторов синтеза Ф-Т. Отмечается решающее влияние степени восстановления Co до металла и размера частиц Co на активность и селективность катализаторов Ф-Т.

В докладе рассмотрен новый метод исследования катализаторов синтеза Ф-Т, основанный на измерении *in situ* магнитных характеристик катализаторов в процессе их приготовления.

Приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о чрезвычайной чувствительности параметров распределения частиц металла по размерам к условиям приготовления катализатора.

Показано, что метод температурнопрограммируемого окисления наночастиц нанесенного металла содержит информацию о размерах частиц, и в принципе позволяет отличить полимодальное распределение по размерам частиц нанесенного металла от одно-модального.

Рассмотрены размерные эффекты, имеющие место в топочимических реакциях протекающих в процессе приготовления Co-нанесенных катализаторов синтеза Ф-Т. В частности, показано, что парциальное давление водорода при восстановлении существенно влияет на размер частиц Co. При малых парциальных давлениях H_2 идет восстановление преимущественно крупных частиц. С позиции размерных эффектов проанализированы данные широко применяемого для характеристики катализаторов Ф-Т метода температурно-программируемого восстановления.

Рассмотрено влияние распределения по размерам частиц Co на нестационарную активность катализаторов Ф-Т.

ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Островский Н.М.

AD Hemijska Industrija – HIPOL, Jugoslavija, Opatzaci

E-mail: ostrovski@hipol.com

Важнейшими свойствами катализаторов являются - активность, селективность и стабильность. Первые два обеспечивают скорость и “качество” протекания реакции, а третьи - устойчивость этих показателей в течение срока службы катализатора.

Деактивацию следует рассматривать как нестационарный, неравновесный процесс эволюции катализатора при квазистационарном протекании на нём каталитической реакции.

Скорость деактивации определяется её кинетикой, изучение которой имеет ряд особенностей и проблем. В данном докладе обсуждаются следующие из них:

1. Как проводить кинетические эксперименты по деактивации.
2. Как обрабатывать результаты экспериментов.
3. Как строить уравнения кинетики деактивации.
4. Как определять кинетические параметры деактивации.

Тестирование стабильности катализаторов – одна из важнейших проблем катализа и промышленной химии как в методическом, так и в практическом плане. Она теснейшим образом связана с кинетикой деактивации. Трудности решения этой проблемы не уступают её важности. Главная трудность заключается в невозможности проведения испытаний в реальном масштабе времени.

Единственным способом сравнения и отбора катализаторов по стабильности являются их испытания в искусственно создаваемых жёстких условиях, при которых достигается ускоренная деактивация. Поэтому процедура тестирования должна быть надёжно обоснованной, сравнительно простой и давать результаты, позволяющие прогнозировать срок службы катализаторов в промышленных условиях.

Научно-обоснованное решение этих задач возможно только при детальном исследовании механизмов и кинетики основных реакций и деактивации. Трудно найти процесс, для которого все эти знания имеются в полной мере, но это не

оправдание, чтобы никак не обосновывать процедуру тестирования. При очевидной уникальности каждого процесса, существуют и общие требования к такой процедуре:

1. Ускорение дезактивации должно быть значительным, обеспечивающим проведение испытаний за короткое время (не более 1-2 недели).

2. Состояние активных центров катализатора при испытаниях должно быть практически “идентичным” таковому в реальном процессе.

3. Искусственной должна быть только скорость дезактивации, но не её причина.

В докладе представлены конкретные примеры обоснования и использования процедуры ускоренной дезактивации для тестирования стабильности катализаторов.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТВЕРДОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ:
МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Лавренов А.В., Паукштис Е.А.¹, Бекк И.Э.¹

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: lavr@incat.okno.ru

Главной сложностью на пути промышленного использования твердокислотных систем для процесса алкилирования оказывается их очень быстрая дезактивация, которую чаще всего связывают с образованием высокомолекулярных углеводородов, блокирующих пористую структуру катализаторов и их поверхностные активные центры.

Выявление причин потери активности различных твердых катализаторов в процессе алкилирования и разработка соответствующих механистических представлений о природе дезактивационных процессов, несомненно, имеют фундаментальное значение. Однако с практической точки зрения результаты подобных исследований чаще всего носят фактографический и констатационный характер. На наш взгляд, анализ экспериментальных данных изучения хода и продуктов дезактивационных процессов должен заканчиваться формированием у исследователей четкого ответа на вопрос: “Возможны ли и насколько целесообразны попытки дальнейшего совершенствования химической природы катализатора (химического состава, структурных, кислотно-основных свойств и т.п.) с целью добиться увеличения стабильности его действия?”. Уже имеющийся обширный опыт проведения алкилирования в присутствии самых различных твердых систем показывает ограниченность возможностей минимизации степени протекания дезактивационных процессов в ходе алкилирования только за счет регулирования кислотно-основных функций катализаторов. С другой стороны, начальные характеристики активности и селективности разработанных твердых катализаторов алкилирования, например, на основе цеолитов, не уступают, а в ряде случаев могут и превышать стандартные показатели процесса, протекающего под действием жидких кислот. С нашей точки зрения, последнее само по себе может служить рациональным основанием тому, чтобы

направлять усилия не только на попытки совершенствования собственно твердых катализаторов, но и в отношении создания технологии твердокислотного алкилирования, изначально ориентированной на эксплуатацию “короткоживущей” системы, например, работающей по аналогии с катализатором крекинга в цикле реактор-регенератор.

Именно в рамках указанного выше подхода к интерпретации закономерностей дезактивации в настоящем докладе будут представлены результаты проведенного нами изучения изменений показателей и состава продуктов алкилирования изобутана бутенами, протекающего под действием нанесенных цирконийсульфатных и алюмохлоридных катализаторов, показано влияние основных параметров проведения процесса на скорость и характер дезактивации указанных твердокислотных систем и проведена классификация основных периодов их работы.

На основании совокупного рассмотрения данных о кислотно-основных свойствах (по данным низкотемпературной сорбции СО), каталитическом поведении и природе соединений, накапливающихся на поверхности катализаторов (по результатам ИК и УФ-Вид исследований), предложена схема развития нецелевых превращений изобутана и бутенов, связанных с интенсивным протеканием процессов переноса водорода под действием активных центров электронно-акцепторной природы (координационно-ненасыщенных катионов металлов) и обуславливающих развитие быстрой дезактивации твердых систем. При этом в качестве основных дезактивационных процессов выделены реакции диспропорционирования изобутана (деструктивное самоалкилирование) и бутенов (деструктивная олигомеризация), а также дегидроциклизации. В результате протекания каждого из этих процессов на поверхности катализаторов происходит образование и закрепление углеводородных соединений полиеновой и циклопентадиенильной природы. Высказано предположение, что при этом может происходить не только блокировка, но и трансформация центров Zr^{4+} в центры интенсивной полимеризации бутенов за счет образования цирконийценных соединений.

В заключении сообщения будут рассмотрены возможности модифицирования цирконийсульфатных систем алкилирования за счет введения в состав катализаторов смешанных ионно-металлических комплексов платины, функциональная роль которых может быть связана с регулированием стадий гидридного переноса и организацией гидрогенизационной регенерации дезактивированных контактов.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ
 МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ –
 НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Джемилев У.М.

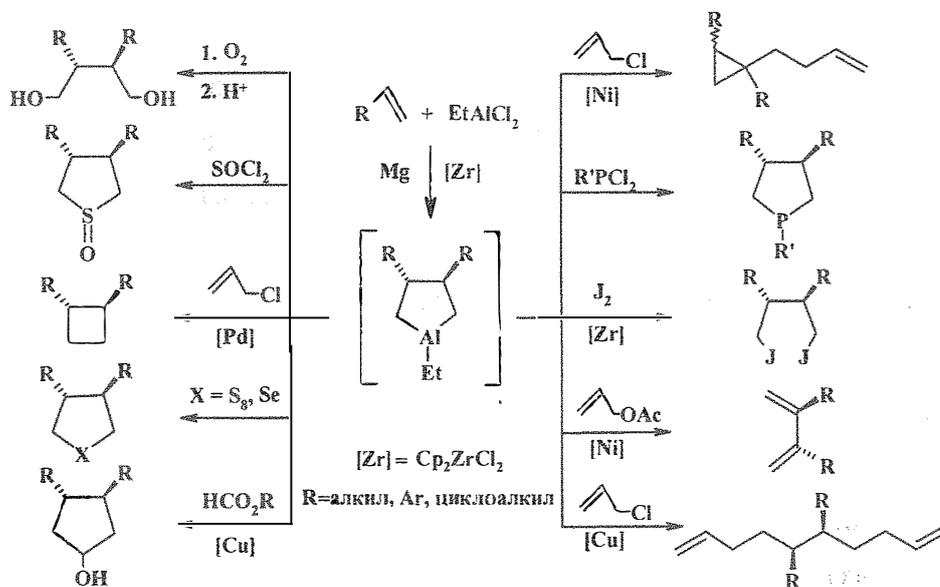
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru; Dzhemilev@anrb.ru

В докладе обсуждаются новые реакции и синтезы ранее труднодоступных Mg- и Al-органических соединений (МОС, АОС) с применением методов металлокомплексного катализа.

С применением комплексных Ti, Zr и Co-содержащих катализаторов осуществлены синтезы новых классов металлоорганических соединений, исходя из олефинов, ацетиленов, алленов и алкильных производных магния и алюминия.

В результате впервые получены и разработаны методы синтеза трех-, пяти- и макроциклических МОС и АОС, а также ациклических 1,2- и 1,4-металлоорганических соединений. Эти исследования открывают новые возможности для «однореакторного» синтеза широкого класса практически важных циклопропанов, циклобутанов, макроциклов, гетероциклов, 1,4-бутандиола, α,ω-бифункциональных мономеров, изопреноидов, душистых веществ и лекарственных препаратов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3).

ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

Мустафина С.А., Балаев А.В., Спивак С.И.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: s.spivak@bashnet.ru

Для повышения экономической эффективности действующих производств целью исследования реактора является усовершенствование его работы. При этом могут ставиться задачи оптимального осуществления химического превращения в реакторе, повышение качества продукта, использование нового сырья, обеспечение устойчивого производственного решения и повышение надежности работы аппарата.

При создании новых производств целями исследования могут быть разработка более совершенных реакторов для производства уже выпускаемых продуктов или же разработка реакторов для производства новых продуктов.

При решении подобного рода задач следует различать два этапа оптимизации: теоретический и технологический.

Первый этап направлен, в основном, на выяснение экстремальных свойств химического производства. Существенная особенность этого этапа — это абстрагирование от возможной аппаратной реализации полученного ответа. Смысл и цель второго заключается в подборе оптимальных, конструктивных и режимных параметров реактора: изометрических размеров, форм, узлов, скорость подачи температуры, давления, концентрации и т.д.

После решения задачи теоретического этапа осуществляется выбор технологической схемы. Все переменные, характеризующие каталитический процесс, делятся на две группы: фазовые переменные, которые определяют состояние процесса, но не поддаются непосредственному воздействию, и управляющие переменные, определяющие режим работы, которые можно менять, воздействуя тем самым на течение процесса. Для химических процессов фазовыми переменными являются концентрации компонентов, давление, количество абсорбированных на катализаторе веществ. В качестве управлений часто используется количество катализатора, геометрические размеры реактора, нагрузка на реактор, входная температура и состав реакционной смеси.

ПМК-2

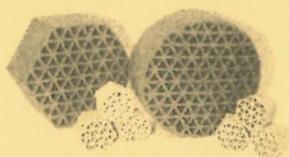
Допустимые значения как управлений, так и фазовых переменных обычно ограничены технологическим пределом. Из соображений сохранности катализатора или технологического оборудования нежелателен, например, подъем температуры в реакторе выше некоторого предела. В сильноэзотермических процессах, особенно протекающих с изменением объема, вследствие возможных гидродинамических ударов накладываются ограничения на скорость подачи и входную температуру исходного сырья.

Тогда в математической формулировке задача оптимизации процесса сводится к нахождению экстремума некоторого функционала от большого числа переменных, на область изменения которых наложены разного рода ограничения в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных и систем алгебраических неравенств. Такие ограничения усложняют решение задачи оптимизации. Может оказаться, что критерий оптимизации вовсе не имеет экстремума в аналитическом смысле, а его максимальное или минимальное значение достигается тогда, когда одна или несколько переменных фиксированы на предельных значениях.

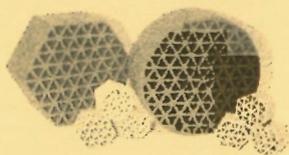
На основе обобщенного принципа максимума Понтрягина рассмотрен подход к решению задач оптимизации каталитических процессов. Разработан численный алгоритм решения нелинейных краевых задач, возникающих при использовании принципа максимума. Эффективность алгоритма показана при оптимизации реальных каталитических процессов.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

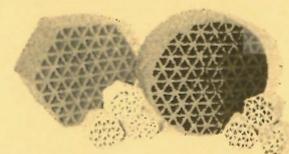
**V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Научные основы приготовления и технологии
катализаторов”
УП-1 ÷ УП-59**



**IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Проблемы дезактивации катализаторов”
УД-1 ÷ УД-21**



**Секция “Металлокомплексный катализ
в органическом и металлоорганическом
синтезе”
УМК1 ÷ УМК-12**



**MODIFICATION OF BIMETALLIC REFORMING CATALYSTS WITH TIN
TETRAETHYL AIMED TO DECREASE OF AROMATIZATION SELECTIVITY**

Irina Borbáth, József L. Margitfalvi, Sándor Göbölös, Mihály Hegedűs, Ferenc Lónyi,
Károly Lázár¹

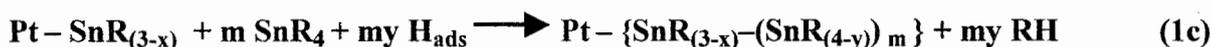
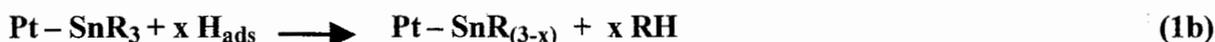
*Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences
Budapest, Hungary*

¹*Institute of Isotope and Surface Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian
Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

E-mail: borbath@chemres.hu

Supported bifunctional catalysts containing *tin* and *platinum* have obtained great industrial importance in the field of refinery technologies and fine chemistry. We have developed a unique method to introduce tin into supported platinum catalysts. The basis of our approach is the use of Controlled Surface Reactions (CSRs) with the involvement of tin tetraalkyls. The aim of this contribution is to alter the form and the environment of tin in the alumina supported Sn-Pt catalysts by changing the conditions of CSRs involved. The versatility of these catalysts is attributed to different forms and altered environment of tin.

When supported catalysts are modified with tin tetraalkyls different surface reactions take place. Characteristic peculiarity of surface chemistry involved is the generation of multilayered forms of tin containing surface organometallic species (SOMS) and their subsequent decomposition in reductive or oxidative atmosphere. In the formation of multilayered SOMS the following reactions are involved:

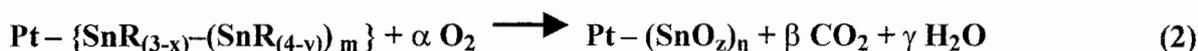


Reaction (1c) provides the multilayer tin coverage on platinum. In reaction (1b) the key issue is to obtain coordinative unsaturation of surface organometallic species formed with general formula of $\text{Pt-SnR}_{(3-x)}$. These surface species are considered as the new landing sites for tin tetraalkyl (see reaction (1c)). The increase both of the time of tin anchoring reaction and the $[\text{Sn}]_0/\text{Pt}_s$ ratio and the addition of hydrogen strongly enhanced the formation of coordinative unsaturated sites. Multilayered SOMS are considered to have a slab-like form. In these slabs the maximum Sn/Pt_s ratio was reach 3:1. Recent Mössbauer results confirmed that

УДП-1

the decomposition of SOMS in a hydrogen atmosphere leads to the exclusive formation of Sn-Pt alloys even at $\text{Sn}/\text{Pt}_s = 2.5$ [1].

The novelty is ascribed to the formation of different *Lewis-acid type active sites* at the top of the supported platinum nanoclusters. The new Lewis-acid sites consist of SnO_z surface entities anchored exclusively onto the platinum and that provides unusual properties to these catalysts in variety of reactions. The formation of new Lewis-acid sites was confirmed by adsorption of pyridine. In the new approach the decomposition of tin organometallic species was carried out in the presence of oxygen by using Temperature Programmed Oxidation. This reaction can be written as follows:



Consequently, upon changing conditions of CSRs used for tin anchoring variety of tin containing entities, such as (i) tin enriched platinum, (ii) Sn-Pt alloy phases, (iii) SnO_z species anchored directly to the Pt surface, (iv) SnO_z species at the Pt-support interface, (v) SnO_z species at the support, can be formed. The formation of the above species has been evidenced by chemisorption of CO, H_2 and O_2 , Mössbauer and FTIR spectroscopy.

In this way new type of reforming catalysts with decreased aromatization and increased isomerization selectivity were prepared. The use of a circulation reactor set-up for the modification of commercial bimetallic reforming catalysts with tin has been demonstrated. This technical innovation resulted in a scale-up of the modification procedure. The use of the “one-pot” circulation reactor system had an advantage with respect to the conventional method. The presence of fixed bed catalyst suppressed the crashing of the pre-formulated commercial catalyst during the anchoring process. The use of high rate of circulation provided better condition to eliminate mass and heat transfer related problems and provided better condition for the removal of unreacted tin tetraethyl. The Sn-Pt-Re/ Al_2O_3 catalysts with different tin content prepared in this way were tested in reforming of n-octane and a wide boiling naphtha fraction. It was demonstrated that tin tetraalkyls could be anchored either to the platinum or to platinum-rhenium nanocluster or onto the support depending on the conditions of anchoring process and further treatment. The results showed that due to the blocking of large platinum ensembles by tin and formation of $(\text{SnO}_z)_n$ moieties on the alumina support the aromatization selectivity decreased with parallel increase of the isomerization selectivity.

References

[1] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, E. Tfirst, S. Góbbölös and K. Lázár, J. Catal. **196** (2000) 200.

TAILORED CARRIERS FOR FLUID BED CATALYSTS

Malyschew A.

Sasol Germany GmbH, Hamburg, Germany

E-mail: alexander.malyschew@de.sasol.com

The nature and quality of the carrier material is a key function of the catalysts performance. Chemical composition and physical properties, such as surface area, pore volume, pore radius, crystal phase and morphology as well as particle shape and size distribution are crucial for a successful development. In particular, slurry and fluid bed catalysts demand highly sophisticated carrier materials with regard to particle size distribution, particle morphology and attrition. SASOL develops unique tailor-made high purity alumina (>99.7 %), based on alkoxide sol-gel technology in combination with drying, classifying and calcination. Production parameters and subsequent processing steps allow tight control over physical properties such as crystallite size, crystal phase, porosity, particle size distribution and attrition resistance

Special hydrolysis, aging and drying processes were developed for ensuring of spheroidal shape and hard core of alumina particles of distinct porosity, surface area as well as ratio between both. Trough special aging or/and multimodal-nozzle spray drying one reaches tailored pore characteristic, saving appropriate attrition stability and surface acidity.

Another method of controlling of surface acidity, attrition stability and porosity is hydrolytical and post-hydrolytical doping of alumina with Si. Resulting substances are different from natural and co-precipitated alumina silicates through full absence of cations and, due to this, better reproducibility of pore distribution in continuous production process.

Silica-aluminas are available with different contents of SiO₂ reaching from 1 % up to 70%. A maximum of Brönstedt acidity is found at an amount of 40 %, whereas Lewis acidity remains constant over the whole range.

Doping with silica does not only influence the chemical properties like surface acidity, but also physical properties like specific surface area and pore volume. The specific surface area increases continuously beginning from SIRAL 1.5 to SIRAL 40 the more silica is added to the alumina, whereas usually the pore volume is only slightly increasing. With the help of special modification of co-hydrolysis procedure one succeed to increase pore volume of silica aluminas up to values, which are signatures for pure silica, saving a reproducibility and stability of pore distribution. Calcination of these materials leads to the corresponding interpenetrating co-oxides with hydro-dynamically and morphologically appropriate surface morphology and attrition stability that are available under the trade mark SIRALOX.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННОГО ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ Ni-го
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА**

Абад-заде Х.И., Рустамов М.И.

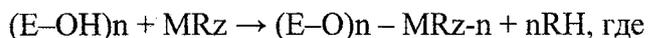
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

E mail : anircp@dcacs.ab.az

Нанесенные никелевые катализаторы получили широкое применение в процессах гидрокрекинга и гидроизомеризации нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов. Одной из актуальных проблем нанесенных металлических катализаторов является получение образцов, сохраняющих высокую дисперсность металла при длительной эксплуатации.

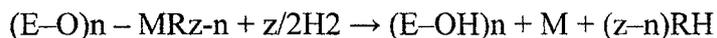
В данной работе приведены результаты исследования цеолитсодержащих Ni-Al-Si-катализаторов, полученных нанесением никеля методом на основе испарения металлов в процессе гидрокрекинга бензиновой фракции прямой перегонки.

Для испарения металла использовалось специальное высоковакуумное устройство с вращающимся реактором. Во время испарения металла в реактор непрерывно подается толуольный раствор бутадиена. После завершения испарения образца никеля содержимое реактора нагревается до комнатной температуры и толуольный раствор полимерного никель-бутадиенового комплекса перекачивается в атмосфере аргона из реактора в сосуд Шленка с предварительно прокаленным ЦС-Al-Si. Суспензия перемешивается 3 – 4 часа в среде азота. При этом взаимодействие между металлоорганическим соединением MRz с поверхностными ОН группами носителя осуществляется по схеме:



M – атом переходного элемента (металл); R – органический лиганд; E – оксидный носитель.

Затем происходит разложение поверхностного комплекса водородом:



Содержание никеля в катализаторе составило 2,3 %.

Для сравнения синтезирован катализатор на основе того же носителя обычным способом – пропиткой раствором нитрата никеля.

Активность катализаторов оценивали по выходу изокомпонента (фр. нк – 850 °С).

Дисперсность никеля в синтезированных катализаторах до и после работы измеряли методами рентгеноструктурного, ЭМ и магнито-химического анализов.

Исследование образцов физическими методами после 150 ч работы показало, что никель в образце, полученном газофазным методом, находится в высокодисперсном

состоянии, рентгенографически не обнаруживается, размер частиц никеля составляет 30 Å против 250 – 300 Å для образца, полученного традиционным методом.

При этом он имеет низкую магнитную восприимчивость, что объясняется супермагнетизмом, т.е. высокой дисперсностью ферромагнитных частиц никеля. Об этом свидетельствует также характер температурной кривой восприимчивости этого образца, схожий с температурной кривой парамагнетиков Кюри-Вейсса.

В реакции гидрокрекинга бензина прямой перегонки он по активности значительно превосходит образец, полученный обычным способом пропитки. При одинаковых условиях выход изокомпонента составляет 30 против 19 % масс.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что метод на основе испарения металла (Ni) позволяет получить новый катализатор, обладающий высокой активностью в процессе гидрокрекинга бензина. Это обусловлено высокой степенью дисперсности нанесенных частиц металлов и активным взаимодействием металла и носителя.

ПОЛУЧЕНИЕ ШИРОКОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРОКРЕКИНГА ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ

Абад-заде Х.И., Кулиева Г.С.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

E-mail: anircp@dcacs.ab.az

Судя по опубликованным патентным и литературным данным, закономерность влияния структурных и текстурных параметров носителей (матриц) является кардинальной в решении проблемы создания новых эффективных катализаторов для процессов углубленной переработки нефти, и будет в последующие годы определять развитие промышленных катализаторов гидрокрекинга и каталитического крекинга.

При разработке катализаторов гидрокрекинга и каталитического крекинга тяжелых видов сырья — вакуумного газойля и нефтяных остатков особое внимание уделяется улучшению их структурных характеристик, поскольку для такого сырья доступность внутренней активной поверхности, а также коксообразование имеют большое значение, чем при переработке светлых нефтепродуктов.

В настоящее время имеется довольно большой выбор способов регулирования пористой структуры носителя, большую часть которых можно реализовать на промышленных установках. Однако, получение широкопористых катализаторов гидрокрекинга путем добавки высокомолекулярной органики практически не изучено.

В связи с этим целью настоящего исследования является изучение регулирования пористо-структурных характеристик ранее синтезированного нами высокоэффективного цеолитсодержащего никельалюмосиликатного катализатора (ЦС-Ni-Al-Si) путем введения в Ni-Al-Si- матрицу на стадии приготовления, высокомолекулярной органической добавки, удаляемой прокаливанием при высокой температуре.

Образцы до и после работы в процессе гидрокрекинга исследовали методами ДТА-, ЭМ-, рентгеноструктурным анализом.

Характеристики синтезированных ЦС-Ni-Al-Si- катализаторов и результаты легкого гидрокрекинга (ЛГК) смеси вакуумного отгона (ВО) с деасфальтизатором гудрона приводятся в таблице. Об активности катализаторов судили по выходу дизельной фракции и содержанию серы.

УДП-4

Как видно, в ЦС-Ni-Al-Si- катализаторе широкопористой структуры (обр. 2, по сравнению с обр. 1) увеличивается дисперсность Ni и значительно (в 4 раза) снижается коксообразование. При этом его активность увеличивается на 8 % масс.

Таблица

Характеристики синтезированных ЦС Ni-Al-Si катализаторов и результаты ЛГК смеси
ВО с деасфальтизатором гудрона ($t=430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=7\text{ МПа}$, $v=0,7\text{ ч}^{-1}$, H_2 : сырье 600 л/л,
продолжительность опыта 500 ч)

№ образ-ца	Катализатор	Содержание никеля, % масс.	Содержание кокса после работы, % масс. (по ДТА)	Размер частиц Ni, Å	Пористо-структурные характеристики			Дизельное топливо	
					уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	уд. объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	уд. радиус пор, Å	выход, % масс. на сырье	содержание серы, % масс.
1.	ЦС-Ni-Al-Si	Ni-12,5	16	70-210	300	0,45	52	32	0,1
2.	ЦС-Ni-Al-Si (широкопористый)	Ni-12,5	4,5	22-80	200	0,62	80	40	0,05

УПРАВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЦЕОЛИТОВ – ПУТЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я., Панин А.А., Куликова Е.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: abramova@ips.ac.ru

В последние 10-15 лет в мировой структуре нефтепереработки стала происходить существенная перестройка, вызванная изменениями требований к качеству топлив. Новые спецификации на бензины начали действовать с 2000 г., изменения включают минимизацию содержания бензола, уменьшение содержания серы и уменьшение содержания ароматики. Повышение требований к качеству моторных топлив в России и доведение их соответствия европейским стандартам вызовет рост потребности в новых установках изомеризации, гидрокрекинга, гидроочистки, работающих на новых типах катализаторов, а также к модернизации существующих установок для обеспечения соответствия их новым требованиям.

Ведущими мировыми фирмами (Grace Davison, UOP, Engelhard и др.) разработано новое поколение катализаторов для процессов нефтепереработки – крекинга, гидрокрекинга, гидроочистки, обладающих высокой стабильностью, гидрообессеривающей активностью, пониженным коксообразованием и обеспечивающих высокое качество бензиновых и дизельных фракций. Такие свойства обусловлены преимущественно наличием в составе катализаторов ультрастабильных цеолитов типа USY. Нами разработан управляемый способ синтеза ультрастабильных цеолитов dealюминированием цеолитов типа Y растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с последующим сочетанием термообработок и катионных обменов. Определены подходы к управлению кислотными свойствами цеолитов путем направленного регулирования мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, различных способов модифицирования. Методами ИКС, РФА, РФЭС, ТПД NH_3 изучено влияние модуля, способа модифицирования цеолитов на их структуру, состав и состояние элементов, и кислотность. На основе ультрастабильных цеолитов разработаны катализаторы для процессов гидрокрекинга утяжеленных нефтяных фракций, гидроочистки бензиновых и дизельных фракций, гидроизомеризации углеводородов бензиновых и дизельных фракций, в том числе получаемых из ненефтяного сырья, не уступающих образцам катализаторов зарубежных фирм.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анциферов В.Н., Макаров А.М., Ханов А.М.

Пермский государственный технический университет, Пермь

E-mail: mak_perm@mail.ru

Широко употребляемый термин «пеноматериалы» предполагает как закрытую, так и открытую пористость. По нашему мнению, в случае, когда пористость открытая и материал получен путем дублирования структуры пенополиуретана, более правильным является термин высокопористые проницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ). На основе высокопористых материалов разработаны методы синтеза блочных катализаторов для каталитических реакторов дожига газовых выбросов. Гидролизом алюмината натрия на поверхности пеноматериалов получены слои гамма-, дельта-, каппа- и тета- модификаций оксида алюминия с удельной поверхностью до 250 м²/г. Покрытие оксида алюминия имеет бимодальное распределение пористости, с образованием агломератов кораллоподобной формы, что обеспечивает протекание каталитических реакций в наиболее эффективной кинетической области. Предложены методики термической стабилизации оксидов алюминия введением в вакансии кристаллической решетки ионов лантана и церия для эксплуатации блоков при температурах до 1000 °С. В качестве каталитического слоя использовались как платиновые металлы и их композиции, так и оксиды редкоземельных и переходных металлов. Наиболее эффективны в реакциях окисления – перовскитные структуры состава La_{0,75}Ag_{0,25}MnO_x; La_{0,9}Cs_{0,1}VO₃. Для фотохимических катализаторов окисления углеводородов на поверхности пеноматериалов синтезирован слой TiO₂ (анатаз), промотированный WO₃. Первое промышленное применение нашли каталитические блоки на основе пеноникеля со слоем оксида алюминия и палладиевым каталитическим слоем при дожиге трикрезола, фенола, ксилола и оксида углерода в эмальагрегатах. Блоки заменяют каталитические блоки немецкой фирмы Kavag, а по ценам вдвое дешевле. Размеры блоков определяются типом эмальагрегатов, в настоящее время работают блоки размерами до 500x500x145 мм. Перепад температур на блоке при рабочей температуре выше 400 °С составляет 90-100 °С, скорость газового потока 3-4 м/с, перепад давления на блоках 245 Па. Эффективность окисления трикрезола 99,9 %, ресурс работы до реактивации блоков 3000 ч. Разработаны и испытаны каталитические блоки восстановления оксидов азота сажей при температурах до 400 °С. Показана возможность использования пеноникеля с высокоразвитой поверхностью в реакции риформинга н-гексана при температурах до 500 °С.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИИ МЕТАЛЛА

Байрамов Р.К., Михайличенко А.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

Известно, что условия проведения электроэрозионного процесса оказывают существенное влияние на состав получаемых продуктов [1]. Изменяя условия электроискрового диспергирования металла, можно получить байеритный и бемитный гидроксиды алюминия [2], которые могут быть использованы для получения активных оксидов алюминия, применяемых в производстве катализаторов. Осуществление электроэрозии алюминия в дистиллированной воде с последующей термической обработкой пульпы (смесь продуктов эрозии и рабочего раствора) при температуре 20 °С приводит к образованию байеритного гидроксида алюминия (ГА). При проведении электроискрового диспергирования металла в растворах солей, например, ацетата аммония с последующей термообработкой пульпы при температуре 90 °С, получаемый продукт представляет собой бемитный ГА. Наблюдаемые различия в продуктах электроэрозии обусловлены тем, что в зоне искрового разряда, где температура достигает более десяти тысяч градусов [3], наряду с получением диспергированных частиц металла происходит термическое разложение компонентов рабочего раствора с образованием продуктов распада, в том числе атомарного кислорода (АК). В дальнейшем атомарный кислород в зоне разряда окисляет поверхности диспергированных частиц металла с образованием оксидной пленки. Чем больше доля получающихся частиц металла, поверхность которых покрыта оксидной пленкой, тем менее гидратированный продукт образуется в процессе электроэрозии.

Для получения γ -оксида алюминия (ОА), применяемого для синтеза катализаторов, предназначенных для работы в области средних температур, отфильтрованный и просушенный бемитный ГА прокаливался при температуре 500 °С в течение 5 часов. Удельная поверхность γ -ОА практически мало изменяется в интервале температур 400-750 °С, как и для γ -оксида алюминия, образующегося из бемитного ГА, полученного химическим путем [4]. Особенностью бемитного ГА,

образованного при электроэрозии металла, является то, что получаемый при температуре 1200 °С α -оксид алюминия имеет значительную удельную поверхность (более 90 м²/г). Это может представить определенный интерес для специалистов, занимающихся процессами, идущими при высоких температурах (рис. 1.).

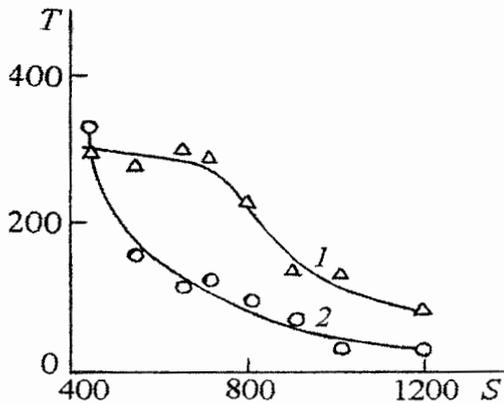


Рис. 1. Влияние температуры T (°С) на удельную поверхность S (м²·г⁻¹) оксидов алюминия, полученных из бемитного (1) и байеритного (2) ГА – продуктов электроискрового диспергирования алюминия в 0,026 моль·л⁻¹ растворе ацетата аммония и в дистиллированной воде, соответственно. Температура обработки пульпы (°С): 1-90; 2-20; время обработки пульпы (ч): 1 – 8; 2 – 20. Время прокаливания образцов – 5 ч.

Для образцов оксида алюминия, полученных при прокаливании байеритного ГА, ход кривой S - T аналогичен ходу кривых для образцов оксида алюминия из байеритного ГА, полученного химическим путем.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что кристаллиты бемитного ГА представляют собой иглы с длиной ~150 нм и шириной ~20 нм; кристаллиты байеритного ГА имеют форму параллелепипеда с длиной 500 и шириной 200 нм и менее, причем со временем они коагулируются во вторичные агрегаты. Для оксидов алюминия, полученных как из байеритного, так и из бемитного ГА, характерно явление псевдоморфизма, т.е. способность вновь образованными структурами сохранять форму и размеры исходных образцов ГА [5]. Частицы оксидов алюминия в обоих случаях имеют округлую форму, приближающуюся к сферической диаметром 8-10 нм.

Литература

1. Асанов У.А., Сакавов И.Е. // Изв. АН Кирг. ССР. 1967. № 4. С. 71-75.
2. Байрамов Р.К., Ермаков А.И., Ведерникова И.Р. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 10. С. 1708-1710.
3. Аренков А.Б. Основы электрофизических методов обработки металлов. Л.: Машиностроение. 1967. 372 с.
4. Винникова Т.С., Дзисько В.А., Кефели Л.М. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 6. С. 1331-1342
5. Кефели Л.М., Дзисько В.А., Плясова Л.М., Рыжак Н.А., Винникова Т.С. // ЖНХ. 1966. Т. 11. № 5. С. 1222-1224.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Биккулов Р.Я., Ахмедьянова Р.А.¹, Ламберов А.А.¹, Егорова С.Р.¹, Ильясов И.Р.¹,
Темников В.В.¹, Зиятдинов А.Ш.², Трифионов С.В.², Гильманов Х.Х.²

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*Казанский государственный университет, Казань*

¹*ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск*

E-mail: kazan@ngs.ru

Одной из важнейших характеристик железооксидных катализаторов для процессов дегидрирования изоамиленов является механическая прочность, которая определяет срок их службы. Физико-механические характеристики катализатора обусловлены процессом приготовления каталитической пасты, а также последующими стадиями формования и прокаливания [1, 2]. С целью повышения прочностных характеристик катализатора нами были исследованы следующие параметры технологии:

- технологические добавки, оказывающие влияние на реологические свойства пасты;
- условия формования (число и диаметр отверстий в фильере, скорость вращения шнека, длина шнека, температура формования, влажность пасты);
- температура прокаливания экструдатов.

Некоторые из полученных данных представлены в табл.1-4.

Количество отверстий в фильере оказывает влияние на давление формования, но, как показывают исследования, в интервале от 4 до 12 отверстий оно изменяется незначительно (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость механической прочности гранул от числа отверстий в фильере.

N, шт	1	2	4	6	8	10	12	14
G*, кг/гран	35	28	22	21	21	20	20	18

Примечание*: влажность пасты 35 %, диаметр отверстий 4 мм, температура прокаливания 700°C.

Зависимость прочности гранул от диаметра отверстий в фильере (табл. 2) носит экстремальный характер с максимумом при диаметре отверстия 4.5 мм, что, вероятно, обусловлено реологическими свойствами пасты.

Таблица 2. Зависимость прочности гранул от диаметра отверстий в фильере

N,мм	3	4	4.5	5
G*, кг/гран	16	18	24	19

Примечание*: влажность пасты 35%, количество отверстий 14 шт, температура прокаливании 700°C.

Влажность пасты также оказывает существенное влияние на реологические свойства, и как следствие, на прочность получаемых гранул (табл. 3).

Таблица 3. Прочность гранул при различной влажности пасты

Влажность,%	20	25	30	35	40
Насыпной вес, г/см ³	0.85	1.00	1.10	0.90	0.80
G*, кг/гран	14	26	32	18	8

Примечание*: количество отверстий 14 шт, диаметр отверстий 4 мм, температура прокаливании 700°C.

Вероятно, изменение прочности связано с тем, что наличие определенного количества воды облегчает ориентацию частиц гидроксида железа и уменьшает характеристическую вязкость. При этом малая влажность не позволяет существенно уменьшить вязкость, а при влажности более >35 % гранулы содержат избыточное количество воды, что не позволяет осуществить плотную упаковку гидроксида железа.

Другим фактором, влияющим на прочностные показатели, является температура прокаливании (табл.4). Так, при увеличении температуры прокаливании прочность возрастает вследствие спекания частиц в более крупные агломераты.

Таблица 4 .Прочность гранул при различной температуре прокаливании

T _{прок.} , °C	600	700	750	800
G*, кг/гран	16	18	21	25

Примечание*: влажность пасты 35%, количество отверстий 14 шт, диаметр отверстий 4 мм.

В результате проведенных исследований отработана технология получения гранул железоксидного катализатора, обладающих механической прочностью 50-90 кг/гран.

Литература

1. В.А. Дзисько. Основы методов приготовления катализаторов. -Н.: Наука, 1983, с.264
2. В.Г. Бортников. Производство изделий из пластических масс. -К : Дом печати, 2002, с.400.

БЛОЧНО–ЗЕРНИСТАЯ ФОРМА ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Ванчурин В.И., Бесков В.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: vanch@mustr.edu.ru

Одним из направлений в развитии крупноформатных катализаторов является разработка методов склеивания зернистых масс в виде готовых конструкций, моделирующих структуру и геометрию насыпного слоя.

Активную зернистую шихту ванадиевого катализатора пропитывали гидрофобизирующим хромсодержащим составом, сушили, затем последовательно обрабатывали связующими растворами алюмината калия и алюмофосфата. Обработанную шихту формовали в виде крупных таблеток 30х30х30 мм или колец 62х18 мм и высотой 18 мм. Термообработку изделий осуществляли при 793–823К в течение одного часа. Испытания показали, что по активности в реакции окисления диоксида серы, удельной поверхности и прочности блочно–зернистый катализатор практически не уступает промышленному зернистому катализатору (табл. 1).

Таблица 1. Свойства зернистого и блочно–зернистого катализаторов

Катализатор	Константа скорости, $(с \cdot МПа)^{-1}$ при температуре, К		Механическая прочность, МПа	Удельная поверхность, $м^2/г$
	693 К	758 К		
ИК зернистый	4,9	15,5	0,31	8,4
ИК блочно–зернистый	6,2	16,0	0,45	7,7

При исследовании механизма склеивания ванадиевого зернистого катализатора в блоки с привлечением термического и рентгеноструктурного методов анализа обнаружены эффекты разложения хромсодержащего гидрофобизатора, образования метафосфатов алюминия, калия, фосфата хрома и алюмината калия. Общим результатом химических превращений является получение сложного хромалюмокалийфосфатного цемента, имеющего полимерную природу.

Отработку промышленной технологии и испытание блочно-зернистого катализатора проводили в ОАО «Воскресенские минудобрения».

Принципиальная схема приготовления блочно-зернистого катализатора приведена на рис. 1, где также отражена последовательность ввода связующих растворов в зернистую шихту.

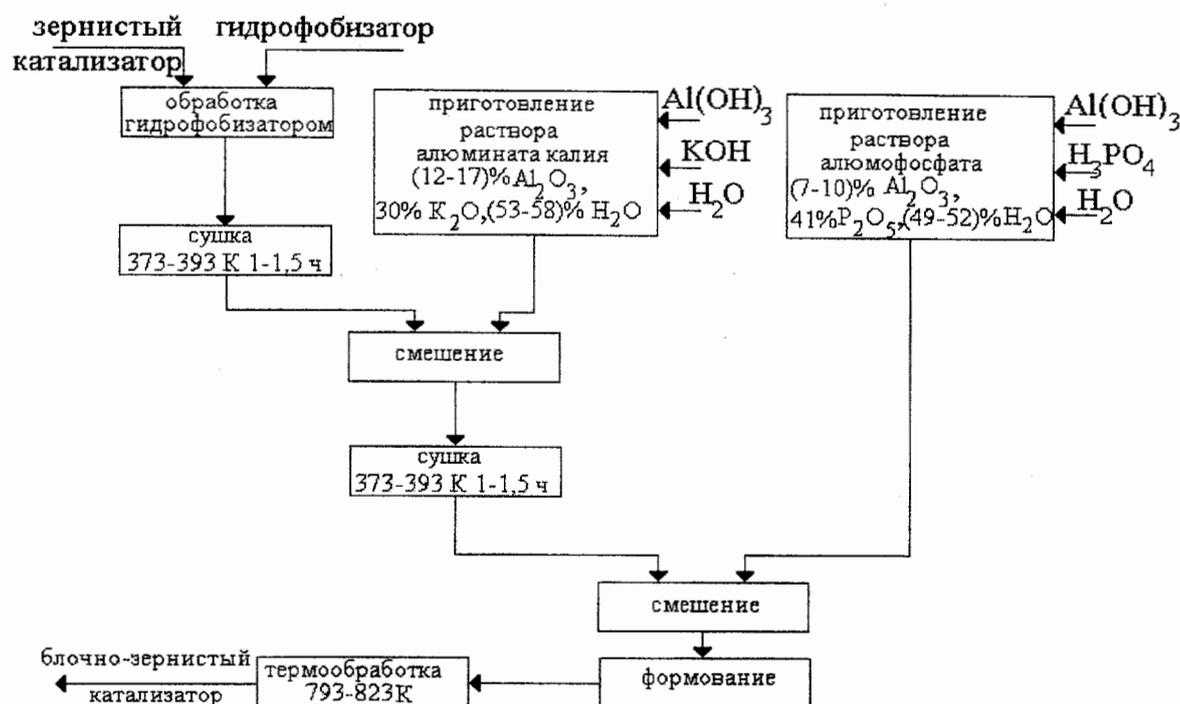


Рис.1. Схема приготовления блочно-зернистого катализатора

Опытно-промышленные испытания блочно-зернистого катализатора в форме крупноформатных полых цилиндров (\varnothing 0,25x 0,08 м, $H=0,45$ м) проведены в адиабатическом радиальном реакторе на пилотной установке, смонтированной в цехе обжига. Испытания подтвердили высокие эксплуатационные свойства блочно-зернистого катализатора.

Таким образом, для окисления диоксида серы в производстве серной кислоты предложена новая блочно-зернистая форма ванадиевого катализатора. Предложенный способ склеивания пористых катализаторных зёрен позволяет создавать крупноформатные блоки, моделирующие структуру и геометрию насыпного слоя катализатора, и сохранить его первоначальную активность, внутреннюю поверхность и механическую прочность.

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА**

Ванчурин В.И., Близнюк О.Н.¹, Ратушная Л.Н.¹, Савенков А.С.¹

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

¹*Национальный технический университет «ХПИ», Харьков*

E-mail: dnm@kpi.kharkov.ua

Оксидные контакты используются в технологии ряда высокотемпературных процессов окислительного катализа: окисление аммиака, разложение оксидов азота и др. Применяемые в производстве катализаторы окисления аммиака в процессе эксплуатации постоянно подвергаются деструкции и дезактивируются под действием высоких температур и термоударов во время технологических остановок. Поэтому они не нашли широкого практического применения.

Для поддержания и развития современного уровня промышленной каталитической химии необходимы новые решения по разработке технологии катализаторов эффективных геометрических форм, в частности, блочного типа, в виде крупных элементов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками.

При двухступенчатом окислении аммиака использование на II ступени регулярного слоя оксидного катализатора, образующего массив геометрически однотипных параллельных каналов, позволит снизить вложения и потери платиноидов, энергозатраты, повысить выход оксида азота. Благодаря использованию на второй ступени оксидного катализатора сотовой структуры вместо других (например, таблетированного) отпадает необходимость применения специальной корзины для формирования слоя катализатора и создаются условия для фильтрации аммиачно-воздушной смеси через его слой. Из-за равномерной проницаемости слоя сотового катализатора выравнивается поле скоростей аммиачно-воздушной смеси через платиноидные сетки, что способствует увеличению выхода оксида азота (II). Слой сотового катализатора характеризуется низким гидравлическим сопротивлением, высокой механической прочностью катализатора, стойкостью к тепловым ударам и отсутствием истираемости.

Поскольку каталитическая активность – важнейшее требование, предъявляемое к катализатору, формование блочных катализаторов непосредственно из активной шихты представляется основным направлением в развитии методов их приготовления.

Сформовать из активной шихты, не обладающей для этого необходимыми реологическими свойствами, изделия сложной геометрической формы, такие как блочные сотовые катализаторы, возможно лишь при условии ее модифицирования.

Известно [1], что из класса неплатиновых катализаторов наибольшей селективностью по отношению к оксиду азота (II) обладают образцы на основе оксидов железа. Они способны обеспечить высокую степень конверсии аммиака в оксид азота (II) даже в отсутствие платиноидных сеток. Свежеприготовленная шихта оксидного катализатора является непластичной и неформуемой. Чтобы придать ей необходимые реологические свойства, использован петролатум, обладающий связующими, пластифицирующими и смазывающими свойствами. Для равномерного распределения пластичных прослоек между частицами дисперсной среды предложено использование олеиновой кислоты, как поверхностно-активное вещество анионоактивного типа.

Течение железо-алюмооксидной катализаторной массы происходит с максимально эффективной вязкостью, и для преодоления сил сцепления между бесформенными структурными элементами, какими являются катализаторные агрегаты, требуются значительные напряжения сдвига 0,37 – 0,70 МПа. Из-за высокой вязкости системы внешние усилия распространяются на небольшую глубину и не способны разрушить прочные агрегированные частицы в объеме массы. Характер коагуляционной кривой в целом сохраняется. Для обеспечения внутренней гомогенизации предложено использовать структурно-кинетическое модифицирование.

В качестве такого модификатора выбран порошок синтетического кордиерита [2].

Применение предложенного метода физико-химического и структурно-кинетического модифицирования к дисперсным системам с сильно связанными частицами дисперсной фазы позволяет готовить массы, удовлетворяющие требованиям устойчивого формования блочных сотовых структур.

Исследования свойств блочного катализатора сотовой структуры в реакции окисления аммиака показали, что он обладает более высокой каталитической активностью и селективностью на единицу массы катализатора, по сравнению с промышленным.

Литература

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. – 232 с.
2. Ванчурин В.И., Бесков В.С. Формование блочного катализатора сотовой структуры из активной шихты для окисления аммиака //Хим. пром. – 2000. – №3. – С. 21-26.

**СИНТЕЗ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ
НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ
МОЛИБДЕНА С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Старцев А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: vorochina@yandex.ru

Все существующее многообразие методов приготовления промышленных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций базируется на получении оксидной формы катализаторов, поэтому активную сульфидную форму получают либо непосредственно в каталитическом реакторе, либо катализатор предварительно насыщают серосодержащими соединениями с последующим переводом в сульфидную форму также в каталитическом реакторе.

В Институте катализа разработан новый метод приготовления нанесенных на Al_2O_3 сульфидных катализаторов с использованием принципа "поверхностной сборки" непосредственного предшественника активного компонента. Метод заключается в последовательном закреплении на поверхности носителя сначала биядерных комплексов молибдена с серосодержащими лигандами, затем соединений никеля (кобальта), с последующим их термическим переводом в сульфидное биметаллическое соединение. Для успешного решения задачи создания высокодисперсных (и высокоактивных) сульфидных катализаторов были решены несколько принципиальных проблем:

- Найдены подходящие соединения молибдена с S-содержащими лигандами, устойчивыми в водном растворе, хорошо сорбирующимися поверхностью носителя, не имеющими токсичных выбросов при термическом разложении. Наилучшими во всех отношениях оказались биядерные комплексы молибдена с остовным фрагментом $[(\eta-S_2)Mo^V S(\mu-S)_2 Mo^V S(\eta-S_2)]^{2+}$. При этом, исходя из структуры активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки [1], стехиометрия S:Mo в исходном комплексе должна быть не менее трех.
- Найдены условия «поверхностной сборки» непосредственного предшественника активного компонента. Это означает, что в процессе приготовления биметаллических катализаторов необходимо было обеспечить сорбцию соли второго

металла (никеля, кобальта) на поверхностных комплексах молибдена с заданной стехиометрией Ni(Co) : Mo = 1 : 2.

- Найдены условия термического перевода поверхностных металлокомплексов в сульфидное биметаллическое соединение – активный компонент сульфидных катализаторов гидроочистки. Разложение закрепленного комплекса молибдена с серосодержащими лигандами до сульфидного биметаллического соединения проводили при температуре 400 °С под слоем органического растворителя, предотвращающего сублимацию комплекса с поверхности носителя. Нанесенные комплексы и катализаторы не имеют токсичных выбросов при их термическом разложении.

Получаемые сульфидные катализаторы отличаются высокой активностью в реакции гидрогенолиза C-S-связи – ключевой реакции гидроочистки нефтяных фракций. Их активность в реакции гидрогенолиза тиофена сопоставима с активностью катализаторов «металлокомплексного происхождения» и превышает активность промышленных катализаторов.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-32188.

Литература

1. Ю.М. Серебренникова, М.А. Федотов, С.Г. Никитенко, Д.И. Кочубей, А.Н. Старцев // Кинетика и катализ. 2002г. Т. 43. N 4, с. 634-640

**КОМПОЗИТЫ "СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ": ВЛИЯНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ "ГОСТЬ-ХОЗЯИН" НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Гордеева Л.Г., Савченко Е.В., Малахов В.В., Аристов Ю.И.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: gordeeva@catalysis.nsk.su

Селективные Сорбенты Воды (ССВ) являются композитными системами, состоящими из пористой матрицы (силикагель, оксид алюминия, пористые угли и др.), импрегнированной гигроскопичной солью. Эти сорбенты обладают высокими сорбционной и энергоемкостью, невысокой температурой регенерации, что делает их перспективными для использования в качестве осушителей газов, в адсорбционных тепловых насосах и других приложениях [1, 2].

Сорбционные свойства солей существенно изменяются в результате их диспергирования в порах матрицы. Одной из причин, вызывающих изменение свойств, является взаимодействие между солью и пористой матрицей на стадии приготовления композита. Данная работа направлена на выяснение вопроса, как взаимодействие между компонентами в процессе синтеза ССВ влияет на их химический, фазовый состав и сорбционное равновесие с парами воды.

ССВ на основе крупнопористого силикагеля и ряда неорганических солей (LiBr, Na₂SO₄, CaCl₂, MgSO₄, CuSO₄) синтезировали методом пропитки силикагеля раствором соли с последующей сушкой. Поскольку основными параметрами, влияющими на взаимодействие между солью и поверхностью матрицы на стадии пропитки, являются концентрация и pH раствора, а на стадии сушки - температура, то именно эти параметры мы варьировали в процессе синтеза ССВ.

Адсорбция катионов металлов на поверхности силикагеля из растворов на стадии пропитки изучали методом потенциометрического титрования. Величина адсорбции катионов металлов на поверхности силикагеля из нейтральных растворов составляет 0,02-0,08 г/г. Увеличение pH раствора приводит к росту величины адсорбции до 0,1-0,4 г/г. Изученные соли были расположены в ряд по увеличению адсорбции (LiBr < Na₂SO₄ < CaCl₂ ≈ MgSO₄ < CuSO₄).

Химический и фазовый состав ССВ изучали методами дифференцирующего растворения, РФА и ДСК. Оказалось, что катионы металла в составе ССВ находятся в трех различных состояниях, одно из которых растворяется в воде, второе – в соляной кислоте и третье – в плавиковой кислоте вместе с силикагелем. Первую фазу составляет

стехиометрическая соль, диспергированная в порах. В соляной кислоте, по-видимому, растворяются поверхностные комплексы, образованные в результате адсорбции катионов на поверхности силикагеля. Вместе с силикагелем растворяется металл, находящийся в нем в виде примеси. Количество катионов металла, входящих в состав поверхностных комплексов, составляет 0,002 – 0,01 г/г, что близко к оценкам, проведенным на основе данных потенциометрического титрования. Фазовый состав ССВ характеризуется наличием двух фаз соли – кристаллической с размером кристаллитов, близким к размерам пор матрицы, и поверхностной рентгеноаморфной, которая образуется вследствие взаимодействия между поверхностью силикагеля и солью. Доля катионов металла, входящих в состав поверхностных комплексов, а также количество кристаллической и аморфной фаз соли зависит от природы соли, ее содержания в ССВ, рН раствора на стадии пропитки и температуры сушки. Сдвиг ионообменного равновесия на стадии пропитки в сторону адсорбции катионов на поверхности силикагеля приводит: 1) к увеличению доли катионов в составе поверхностных комплексов и 2) к уменьшению количества кристаллической фазы соли. Таким образом, адсорбция катионов металла на поверхности силикагеля на стадии пропитки приводит к образованию поверхностных комплексов, которые, по-видимому, служат центрами зародышеобразования микрочастиц соли на стадии сушки композита, способствуя формированию фазы соли в виде поверхностной аморфной пленки или кластеров атомных размеров [3, 4].

Сорбционное равновесие ССВ с парами воды зависит от фазового состава композитов. При сорбции паров ССВ, соль в которых находится преимущественно в кристаллическом состоянии, происходит образование стехиометрических кристаллогидратов соли, стабильных в широком интервале относительной влажности. Величина сорбции в таких системах при изменении влажности изменяется ступенчато. Напротив, в процессе сорбции паров ССВ, содержащими преимущественно аморфную фазу соли, стехиометрические кристаллогидраты не образуются и величина сорбции изменяется монотонно. Таким образом, варьирование условий синтеза ССВ позволяет целенаправленно изменять их фазовый состав и сорбционное равновесие с парами воды.

1. Yu.I. Aristov, G. Restuccia, M.M. Tokarev, G. Cacciola, *React. Kin. Cat. Lett.* 69 (2000) 345.
2. Yu.I. Aristov, *Heat Pipes, Heat Pumps, Refrig. Proc.V Minsk Int. Sem.* 8-11 Sept. 2003, 379.
3. Л.Г. Гордеева, И.С. Глазнев, Ю.И. Аристов. *ЖФХ* 77 (2003) 1930.
4. Л.Г. Гордеева, И.С. Глазнев, В.В. Малахов, Ю.И. Аристов. *ЖФХ* 77 (2003) 2019.

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ
СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА**

Горденко В.И.

ОАО “Сибнефть-Омский НПЗ”, Омск

E-mail: M_kat_z2@siboil.ru

В производстве микросферических катализаторов крекинга ОАО “Сибнефть-Омский НПЗ” ведется поэтапное внедрение новых технологий. Формирование эксплуатационных свойств катализатора ведется по стадиям производственного цикла. Технология индивидуальной подготовки компонентов катализаторной композиции создает условия точного формирования качества катализатора с заданными эксплуатационными свойствами.

Катализаторы эксплуатируются в ОАО “Сибнефть-Омский НПЗ” на установках 43-107 комплекса глубокой переработки нефти и установке 43-103, реконструированной с применением системы лифт-реактора.

Освоенная технология приготовления цеолитсодержащих катализаторов серии КМЦ является базовой, обеспечивающей возможность максимального отбора бензина (до 53 %) при повышенном показателе октанового числа. При необходимости изменением условий каталитического крекинга обеспечивается отбор суммы светлых продуктов более 72 %.

В настоящее время ведется освоение производства и промышленные испытания новой серии катализаторов на основе ультрастабильного цеолита, обладающих свойствами, повышающими октановое число бензиновой фракции при её максимальном отборе и повышенном выходе легких олефинов.

В каждой серии катализаторов предусматривается индивидуальная рецептура приготовления отдельных марок для переработки негидроочищенного и гидроочищенного сырья, или тяжелого сырья с высоким содержанием металлов.

При освоении производства современных микросферических цеолитсодержащих катализаторов возникает необходимость применения новых технологических решений, в которых сочетается обеспечение повышенных требований к качеству продукции и экономическая эффективность производства. Модернизация производства катализаторов сопровождается повышением его экологической безопасности.

Примером новых технологических решений может служить:

- освоение технологии утилизации маточного раствора с изменением технологии приготовления растворов жидкого стекла;
- внедрение технологии локальной очистки стоков и утилизации уловленных продуктов, с исключением шламовых карт и станции нейтрализации стоков;
- освоение способа управления температурой кристаллизации цеолита в условиях покоя вязкой массы, в узком температурном интервале, в течение продолжительного времени;
- внедрение технологии послойного фильтрования при подготовке компонента, содержащего бентонитовую глину и переосажденный гидроксид алюминия;
- внедрение технологии противоточной промывки цеолита с утилизацией соледержащих фильтратов;
- внедрение технологии ступенчатой сушки катализатора и утилизации катализаторной пыли.

Применение новых технологических решений при внедрении современных разработок по микросферическим катализаторам крекинга способствует ускоренному развитию технологии и снижению затрат на производство.

**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТИ
МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Дударев С.В., Носырева Г.Н., Рудина Н.А., Ечевский Г.В.,
Борисова Т.В.¹, Кильдяшев С.П.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*ОАО «Катализатор», Новосибирск*

E-mail: atok@catalysis.nsk.su.

В процессе кристаллизации получаются цеолиты, имеющие кристаллы микронных размеров. Однако в последнее время появились работы по синтезу кристаллов, измеряемых несколькими нанометрами [1,2]. Такие цеолиты практически рентгено-аморфны [3]. Для их синтеза применяют достаточно трудоемкие приемы кристаллизации, например, двойную кристаллизацию [4]. На процесс образования нанокристаллических цеолитов влияют типы источников кремния и алюминия [5].

Такие цеолиты обладают уникальными каталитическими свойствами. Однако приготовление конечного катализатора встречает значительные трудности при фильтрации и промывке очень мелких кристаллов. В какой-то степени эти трудности решают приготовлением микросферического катализатора [6], для чего в реакционную смесь непосредственно после кристаллизации цеолита добавляют тетраалкил силикат и проводят распылительную формовку, а далее осуществляют прокали и ионные обмены.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу, заключающийся в проведении кристаллизации на поверхности готовой микросферы Al_2O_3 частиц цеолита, имеющих размер несколько нанометров.

Обнаружено, что протекание процесса цеолитообразования из гелей, содержащих микросферические частицы Al_2O_3 , определяется реакционной способностью последних. Показана возможность синтеза на поверхности микросферы двух типов цеолитов (ZSM-5 и цеолита P) и найдены условия получения фазово-чистого ZSM-5.

Нахождение цеолита на поверхности микросферы подтверждено рентгенофазовым анализом (рис. 1), микроскопическими (рис. 2), адсорбционными и каталитическими исследованиями. Показано, что синтезированные очень мелкие

кристаллиты цеолита покрывают сплошной “шубой” поверхность микросферы Al_2O_3 и при этом, вероятно, химически с ней взаимосвязаны.

Синтезированные образцы показали уникальные каталитические свойства в реакции превращения метанола. Они проявляют повышенную селективность в отношении получения изо-углеводородов, например, соотношение изо-бутана к н-бутану в 4-5 раз выше по сравнению с ZSM-5 цеолитом, имеющим размер кристаллов около 2 мк.

Таким образом, в предлагаемой работе в результате кристаллизации цеолита выявлена принципиальная возможность нанесения наноразмерных кристаллитов цеолита на поверхность микросферических частиц Al_2O_3 .

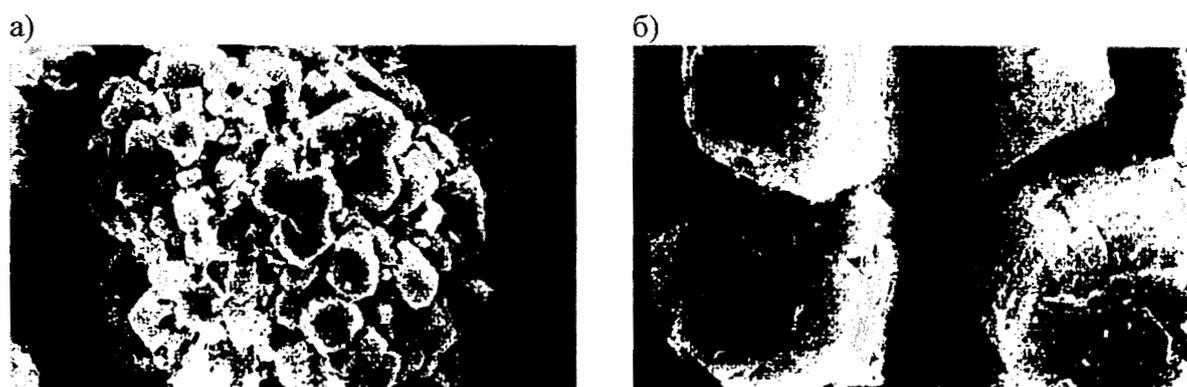


Рис. 1. Снимки СКАН исходной микросферической частицы оксида алюминия при разном увеличении.

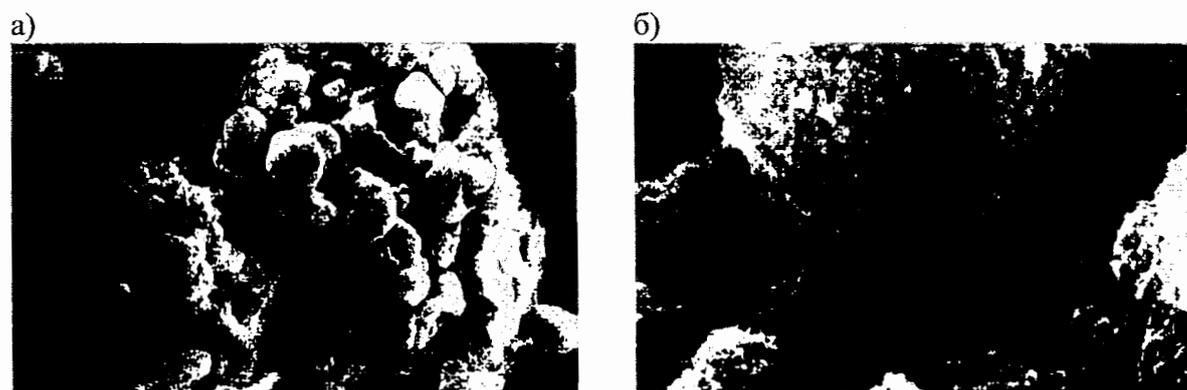


Рис. 2. Снимки СКАН наноразмерных кристаллов цеолита на поверхности микросферического оксида алюминия при разном увеличении.

Литература

1. S. Mintova et al., Chem. Mater. 10 (1998) 4030.
2. R. Van Grieken et al., Microporous and Mesoporous Materials 39 (2000) 135-147.
3. S.P. Naik et al., Microporous and Mesoporous Materials 54(2002) 293-303.
4. G. Reding et al., Microporous and Mesoporous Materials 57 (2003) 83-92.
5. S. Mintova et al., Microporous and Mesoporous Materials 55(2002) 171-179.
6. Заявка РФ 98118047, 2000.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-ЭДТА/АНИОНИТ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Егиазаров Ю.Г., Потапова Л.Л.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by

Жидкофазное окисление H_2S до элементной серы в присутствии металлокомплексных катализаторов протекает с высокой селективностью. Однако, для создания индивидуальных средств защиты от H_2S жидкофазные каталитические системы непригодны. Для этих целей могут быть использованы катализаторы на основе полимерных носителей, в частности, волокнистых ионитов.

Нами синтезированы каталитические системы с комплексами Fe-ЭДТА, иммобилизованными на волокнистых анионитах марки ФИБАН [1, 2]. В работе использовали различные анионные формы ионитов, которые получали путем исчерпывающего обмена противоионов аминогрупп исходного ионита на соответствующий анион путем многократной обработки образцов водными растворами электролитов. Водный раствор комплексоната (0.5 М, рН \approx 0.5) готовили смешением растворов, содержащих стехиометрические количества соли железа (III) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б). В полученный раствор комплексоната помещали навеску волокнистого ионита и выдерживали в течение 2 ч. Затем волокно отделяли от раствора, промывали водой и обрабатывали 25 %-ным водным раствором аммиака для перевода комплекса в гидроксоформу. В опытах использовали образец, набухший в воде и отжатый. Установлено, что на активность катализатора оказывает влияние состав и структура аминогрупп, природа противоиона, степень набухания анионита. Наиболее активными оказались каталитические системы на основе полиакрилонитрильных анионитов ФИБАН А-5 и ФИБАН А-6.

Разработана методика получения комплексоната, не содержащего примесей неорганических солей [3], в соответствии с которой свежесаженный $Fe(OH)_3$ вводили в раствор трилона Б при нагревании (80-90 °С). К полученному раствору комплексоната добавляли диметилацетамид (объемное отношение 1:2.5). При нагревании смеси до 60-90 °С высаждался кристаллический осадок $Na[Fe-ЭДТА(H_2O)]$, содержащий до 10 % гидроксокомплексоната $Na_2[Fe-ЭДТА(OH)]$.

Из синтезированного комплексоната готовили 0.1 М водный раствор (рН = 6-6,5). С целью исследования влияния рН раствора комплексоната на природу и количество иммобилизованных комплексов, а также их каталитическую активность варьировали значения рН в пределах 2.5-10.5, добавляя концентрированные растворы NH_4OH или HCl . Установлено, что содержание Fe-этилендиаминтетраацетатных комплексов в образце катализатора зависит от заряда комплексного аниона и степени ионизации функциональных групп анионита. Максимальную каталитическую активность проявляют образцы катализатора, полученные при рН=7-8.5 и содержащие комплексные анионы $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$ и $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{OH})_2]^{3-}$.

Процесс окисления H_2S в присутствии Fe-ЭДТА сопровождается побочными реакциями окислительной деструкции комплекса. В связи с этим исследована возможность повышения стабильности каталитической системы Fe-ЭДТА/анионит за счет ее модифицирования анионами-восстановителями.

Приготовлены и испытаны катализаторы с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА на основе ряда ионных форм анионита ФИБАН А-5. Образцы с различным содержанием комплекса получали с использованием 0.1М раствора комплексоната (рН = 8.2), варьируя количество ионообменных обработок носителя.

Данные по каталитической активности показали, что продолжительность работы образцов, полученных на основе оксалатной формы анионита, увеличивается примерно в 1.8 раза по сравнению с образцами на основе хлоридной формы. Катализатор на основе оксалатной формы анионита ФИБАН А-5 с 16.5 % комплекса Fe-ЭДТА проработал со 100 %-ной конверсией сероводорода более 52 ч (содержание H_2S в воздухе 105 мг/м^3 , $V = 9120 \text{ ч}^{-1}$).

Полученные результаты показывают, что волокнистые аниониты с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА можно использовать для изготовления рабочих элементов средств индивидуальной защиты.

Литература

1. Потапова Л.Л., Егиазаров Ю.Г., Солдатов В.С., Елинсон И.С. // Доклады НАН Беларуси. 1998. Т.42. № 3. С. 54-57.
2. Потапова Л.Л., Шункевич А.А., Акулич З.И., Егиазаров Ю.Г. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 5. С. 780-784.
3. Потапова Л.Л., Волковинская Т.В., Солдатов В.С., Егиазаров Ю.Г. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып.8. С. 1257-1259.

**МЕТОД ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ТЕРМОСИНТЕЗА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЁННЫХ ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Завьялова У.Ф., Слептерев А.А.¹, Шитова Н.Б.¹, Цырульников П.Г.¹

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: y_zavyalova@mailgate.ru

Разработан метод приготовления нанесенных оксидных катализаторов путём поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТС). Метод основан на явлении самораспространяющегося горения в тонком слое органических солей переходных металлов или их смесей с неорганическими солями на поверхности носителя. ПСТС является модификацией метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. При использовании традиционного СВС получают массивные катализаторы с малой поверхностью, вследствие высоких температур процесса ($T_{\max}=1500-3500$ °С). Для приготовления нанесенных катализаторов методом ПСТС использованы менее теплотворные предшественники - органические соли переходных металлов или их смеси с неорганическими солями, анионы которых являются окислителями. В процессах самораспространяющегося горения органической части молекулы соли с участием кислорода воздуха, в первом случае, и окислительно-восстановительного взаимодействия анионов солей, во втором, быстро (за 1-10 мин) образуются оксиды переходных металлов на поверхности носителя. При этом в результате значительного теплоотвода с поверхности тонкослойного носителя максимальная температура фронта горения не превышает 350 °С, что позволяет получать катализаторы с высокой дисперсностью и активностью.

Показано, что параметры ПСТС (температура и скорость распространения фронта горения) определяются: 1- температурой инициирования и температурой окружающей среды, 2- природой и содержанием предшественников активных компонентов и 3- природой теплотворных добавок, поддерживающих ПСТС и не входящих в состав активного компонента.

Методом ПСТС приготовлены нанесенные моно-оксиднометаллические катализаторы, где металл – Cu, Co, Mn, и ди - оксидные катализаторы, содержащие металлы в разных соотношениях: медно-марганцевые, кобальт-марганцевые и медно-

кобальтовые. Предшественниками оксидов являются ацетаты или стехиометрические смеси ацетатов с нитратами этих металлов. В качестве носителей используются материалы разной природы и геометрической формы: стеклоткани, металлы (фехраль, армированные спеки, пористые металлы), кордиеритовые блоки и гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом ПСТС легко осуществляется как на внешней поверхности носителя, так и в каналах блоков и в порах гранул с образованием катализатора с равномерно распределённым и прочно связанным активным компонентом. Состав продуктов ПСТС зависит от природы металла. Так, при горении ацетатов кобальта и марганца единственными продуктами, согласно РФА, являются оксиды шпинельной структуры - Co_3O_4 и Mn_3O_4 . В случае ацетата меди наблюдается несколько продуктов: Cu , Cu_2O и CuO , что обусловлено протеканием двух реакций: горения с образованием CuO и восстановления исходной меди (II) продуктами неполного окисления ацетат - иона с образованием Cu , Cu_2O .

Полученные методом ПСТС катализаторы испытаны в реакции глубокого окисления метана. В ряду моно - оксидных катализаторов наибольшую активность на всех носителях проявляет Co_3O_4 . Активность оксиднокобальтовых катализаторов, в расчете на грамм активного компонента, на всех носителях монотонно убывает с увеличением содержания Co_3O_4 , что связывается нами с уменьшением дисперсности Co_3O_4 . Из ди - оксидных катализаторов наиболее активными являются медно-кобальтовые, возможно, вследствие синергического эффекта, обусловленного образованием нестехиометрического твердого раствора шпинельной структуры $\text{CuCo}_2\text{O}_4 - \text{Co}_3\text{O}_4$, как показано РФА.

Активность образцов, приготовленных из стехиометрической смеси нитратов и ацетатов металлов, оказалась выше активности катализаторов, полученных из ацетатов, на всех используемых носителях.

Сравнение с промышленным катализатором глубокого окисления ИКТ-12-40 в указанной реакции показывает, что активность катализаторов, полученных методом ПСТС, в 2-3 раза превышает его активность.

Таким образом, ПСТС дает возможность быстрого синтеза металлоксидных катализаторов на носителях разной природы, позволяя в широких пределах варьировать состав катализатора и параметры синтеза для получения требуемых физико-химических и каталитических свойств.

1. А.Г.Мержанов // Процессы горения и синтез материалов, Черноголовка, ИСМАН, 1998 г.

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ N-СОДЕРЖАЩЕГО ВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА НА Ni КАТАЛИЗАТОРАХ

Ильинич Г.Н., Квон Р.И., Романенко А.В., Чувилин А.Л.,

Сотенко М.В.¹, Лихолобов В.А.²

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

1Новосибирский государственный университет, Новосибирск

2Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: ig@catalysis.nsk.su

Разработка методов синтеза азотсодержащих углеродных материалов с определенными текстурными свойствами, концентрацией и химическим состоянием поверхностных атомов азота – эффективный путь к созданию нового класса функционально активных сорбентов и носителей.

Для синтеза серии образцов азотсодержащего каталитического волокнистого углерода (N-КВУ) нами использован подход, включающий разложение пиридина (Py) из газообразных смесей с водородом или аргоном при 550-800°C на высокопроцентных катализаторах Ni/Al₂O₃ и NiCu/Al₂O₃ [1]. NiCu катализаторы оказались более эффективными в синтезе N-КВУ из Py по сравнению с Ni/Al₂O₃. Результаты отдельных опытов (катализатор NiCu/Al₂O₃; Ni - 64 масс.%, Cu - 4 масс.%) приведены в таблице.

№ обр.	Условия синтеза ¹⁾	Хим. состав N-КВУ	Выход, г/г(Ni+Cu)
1	750°C, Py/Ar ²⁾	NC ₁₈ H _{1,4}	~6
2	800°C, Py/H ₂	NC ₃₃ H _{0,7}	26
3	750°C, Py/H ₂	NC ₍₃₂₋₃₈₎ H ₃	65
4	550°C, Py/H ₂	NC ₁₀₄ H ₁₃	33

¹⁾ Содержание Py - 10 % мольн., ²⁾ Py - 15 % мольн. Время разложения - 4.5 ч.

РФЭ спектры образцов N-КВУ (рис. 1) свидетельствуют о наличии трех состояний азота. Состояние с энергией связи (E_{св}) 398,4 эВ относится к

азоту в составе поверхностных Py-подобных структур. Пик с E_{св} = 402,1 эВ может быть приписан N, замещающему атом C в графеновых слоях. Такой сигнал проявляется только в образцах, синтезированных при T ≥ 750°C. Природа атомов N с E_{св} = 400,8 эВ не ясна.

N-КВУ, синтезированные из смеси Py/Ar при 750 °C, состоят в основном из моноволокон бамбукоподобной структуры диаметром 20-25 нм (рис. 2 С) и жгутов из

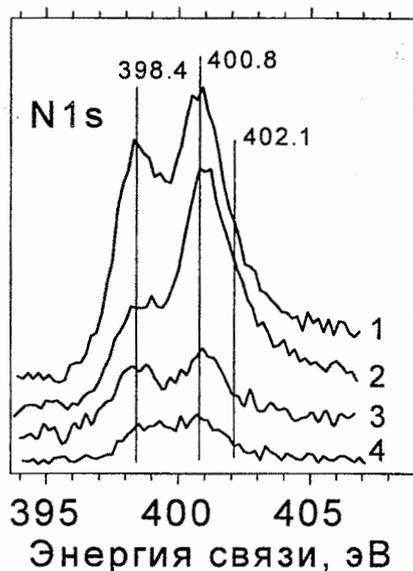


Рис. 1. РФЭ спектры образцов №№ 1-4.

сильно скрученных тонких волокон. Большая часть волокон, полученных при 550 °С из смеси Ru/H_2 , имеет спрутообразную морфологию (рис. 2 В), типичную для “низкотемпературных” КВУ, выращенных на NiCu катализаторах из легких углеводородов (метан, этилен). Размер волокон-щупалец составляет 10-20 нм. При 750 °С (Ru/H_2) наблюдали волокна большего диаметра (рис. 2 А), возможно, образующиеся в результате утолщения первичных волокон и их прорастания друг в друга. При 750 °С появляются также волокна с морфологией, характерной для образцов, получаемых из Ru/Ar (РЭМ, ПЭМ).

Различия в химическом составе и морфологии волокон N-КВУ, полученных на Ni-содержащих катализаторах, в зависимости от температуры синтеза и состава реакционной смеси, определяются возможностью реализации двух или более маршрутов превращений Ru. Образование и рост углеродных волокон может протекать при разложении Ru (из смеси Ru/Ar) и/или продуктов его каталитических превращений (из смеси Ru/H_2). В присутствии H_2 образованию N-КВУ предшествует стадия катализируемой Ni гидроденитрификации (ГДН) Ru, а волокна N-КВУ образуются разложением на активных центрах катализатора продуктов ГДН, преимущественно углеводородов C_5 . Более высокая активность катализаторов в разложении Ru из смесей с H_2 объясняется свойствами Ni как катализатора гидрирования и более низкими по сравнению с Ru энергиями связей в молекулах углеводородов C_5 .

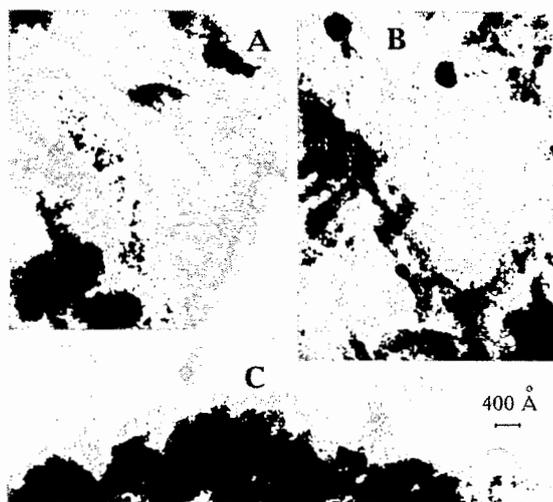


Рис. 2. ЭМ-снимки образцов N-КВУ, полученных на NiCu катализаторе. А - Ru/H_2 , 750°С; В - Ru/H_2 , 550°С; С - Ru/Ar , 750°С.

УДП-18

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И СН₄
ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА - La_{1-x}Me_xFeO₃ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРИРОДЫ ЗАМЕЩАЮЩЕГО КАТИОНА (M=Ca, Sr, Ba) И СПОСОБА
ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

Исупова Л.А., Яковлева И.С., Цыбуля С.В., Черныш А.В., Крюкова Г.Н., Аликина Г.М.,
Садыков В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

Высокая активность оксидов со структурой перовскита (ABO₃) в различных каталитических процессах, сопоставимая с активностью Pt и Pd-содержащими катализаторами, высокая термостабильность и устойчивость к действию реакционной среды и каталитических ядов, а также возможность влиять на валентное и зарядовое состояние катионов B и, следовательно, на каталитическую активность замещением в подрешетке A инозарядными катионами, привлекает к этому классу оксидов огромное внимание исследователей. Перовскиты можно приготовить любым из известных методов синтеза - соосаждением, твердофазным спеканием, золь-гель, взрывом, вымораживанием, плазмохимическим, механохимическим и др, что позволяет готовить оксиды с различной удельной поверхностью, поверхностным составом, пористой структурой, и, кроме того, содержанием кислорода. Видимо, именно с влиянием способа приготовления связаны имеющиеся в литературе многочисленные противоречивые данные по фазовому составу, структурной модификации, микроструктуре и, следовательно, по каталитической активности перовскитов.

Механохимический метод синтеза сложных оксидов, заключающийся в предварительной механической обработке исходных соединений в энергонапряженных мельницах различного типа и последующей термообработке, является одним из новых, интенсивно развивающихся методов, привлекательность которого заключается в скорости, безотходности, снижении энергозатрат и др.

В работе на примере системы La_{1-x}Me_xFeO_{3±δ} (Me=Ca, Sr, Ba), синтезируемой с использованием предварительной механохимической обработки исходных оксидов и последующего непродолжительного прокаливания, методами РА, ТА, ИКС, ЯГР, ЭМ, БЭТ изучено влияние природы замещающего катиона (Ca, Sr, Ba) на фазовый состав,

микроструктуру, зарядовое и координационное состояние катионов железа и каталитическую активность перовскитов в реакциях глубокого окисления CO и CH₄.

Показано, что в ряду замещающих катионов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ (с увеличением ионного радиуса катиона) увеличивается (при прочих равных условиях) область образования и термическая стабильность гомогенных твердых растворов на основе структуры перовскита, электронейтральность в которых соблюдается за счет образования катионов Fe⁴⁺ (стабилизируется высокозарядное состояние катионов железа или увеличивается устойчивость сложных оксидов к восстановлению). Повышение температуры прокаливания ведет к смене преимущественного механизма компенсации зарядов, образованию кислородных вакансий и, далее, к формированию вакансионноупорядоченных фаз с общей формулой A_nB_nO_{3n-1} (A = La, Me^I; B=Fe), где n=2, 3, 4, ..., ∞., в которых катионы железа имеют степень окисления 3+ и находятся не только в октаэдрической, но и в тетраэдрической координациях. Высказано предположение о том, что существование полиморфных и морфотропных переходов в перовскитах связано со сменой преимущественного механизма компенсации зарядов.

Если состав перовскита не соответствует стехиометрии высокотемпературной вакансионноупорядоченной фазы, или температура прокаливания недостаточна для его образования, то образуются микрогетерогенные твердые растворы из ближайших устойчивых фаз. Микроструктура таких растворов при механохимическом методе синтеза представляет собой хаотически/разупорядоченно спекшиеся кристаллиты ближайших по составу устойчивых при данной температуре фаз. Условия охлаждения также будут определять фазовый состав и дефектность перовскитов.

Показано, что микрогетерогенные твердые растворы характеризуются повышенной каталитической активностью в реакциях глубокого окисления, что может быть обусловлено формированием дополнительных, наиболее слабосвязанных форм кислорода, локализованных в межфазных границах. В то же время, стабилизация окисленного состояния катионов железа за счет введения замещающего катиона может улучшить электропроводность гомогенных твердых растворов на основе структуры перовскита, что может определять мембранные процессы окисления.

Таким образом, регулируя температуру синтеза, природу замещающего катиона и условия охлаждения, механохимический метод позволяет получать ферриты-перовскиты с необходимой точечной дефектностью и микроструктурой и, следовательно, с необходимыми для различных процессов каталитическими свойствами.

Калинченко Ф.В.

Научно-производственная компания «Алвиго-КС», Северодонецк

E-mail: kalin@alvigo.lg.ua

Сентябрь 1954 года стал датой рождения катализаторного производства на Лисичанском (с 1966 года – Северодонецком) химическом комбинате. В том же году в новом цехе № 37 был получен первый катализатор – 482 (железо-хромовый для конверсии оксида углерода). Вслед за ним в 1955 году был освоен цинк-хромовый катализатор для синтеза метанола – 601, затем последовали катализаторы ГИАП-3 для конверсии метана, 602 и другие. Основными потребителями вначале были цеха комбината. По мере расширения ассортимента продукции появились новые потребители, это в свою очередь требовало увеличения объема выпуска.

В 60-х годах с развитием химической промышленности быстрыми темпами растет и катализаторное производство. Возводятся новые корпуса, в 1966 году пущен второй катализаторный цех (К-2). В эти годы осваивается производство катализаторов кальций-кадмий-фосфатного для получения ацетальдегида, конверсии углеводов ГИАП-3-6Н, синтеза аммиака – СА, цинкацетатного для синтеза винилацетата.

В 70-х годах впервые в стране начат выпуск восстановленного катализатора СА, катализаторов для производства гексаметилендиамина, катализаторов очистки газов – АПК, АВК, РПК, выпускаются первые партии катализатора синтеза метанола для нового процесса под давлением 5 МПа.

В 80-х годах в связи со строительством крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака осваивается новое производство катализаторов СТК, расширяется производство катализатора ГИАП-3-6Н. Суммарная мощность двух цехов достигает 6000 тонн катализаторов в год. Северодонецкие катализаторы поставляются на все азотные заводы страны, во многие страны Восточной Европы и Азии.

Общий спад производства в 90-х годах не мог не коснуться катализаторов. С 1991 до 1995 года производство упало в 20 раз – до 300 т. От полного закрытия его спасло сотрудничество с малоизвестной в то время фирмой «Алвиго». Привлечение ведущих научных организаций вместе с крупными инвестициями, направляемыми на модернизацию производства, стали основой для его возрождения. Была существенно обновлена номенклатура выпускаемых катализаторов, создана современная система маркетинга, включающая при поставках катализаторов комплекс научно-технических

услуг. Новым этапом стало образование в феврале 2001 года на основе катализаторного производства Северодонецкого «Объединения Азот» научно-производственной компании «Алвиго-КС», учредителями которой явились АО «Алвиго» и Фонд государственного имущества Украины. Новое предприятие сохранило все лучшие черты производства катализаторов в Северодонецке, квалифицированные кадры, опыт и традиции. Сегодня НПК «Алвиго-КС» - это два крупных цеха, насчитывающих около 500 работников, современная производственно-техническая и исследовательская лаборатория. Объем реализации катализаторов последние 5 лет постоянно увеличивался и в 2003 году превысил 1,5 тыс. тонн. Предприятие уделяет много внимания техническому перевооружению, совершенствованию структуры управления. В 2002 году система управления качеством, действующая на предприятии, прошла сертификацию на соответствие стандарту ISO 9001, готовится к сертификации система управления окружающей средой.

Северодонецкие катализаторы сегодня хорошо известны на многих заводах Европы и Азии. Сотни загрузок в промышленных агрегатах подтверждают их высокое качество. Сегодня мы поставляем на рынок более 30 видов и разновидностей катализаторов для производств аммиака, метанола, органических и нефтехимических продуктов, очистки газов. Как правило, для каждого процесса или стадии выпускаются несколько видов и марок катализаторов:

Катализаторы для производства аммиака, водорода, метанола, синтез-газа	
ГПС-1, ГПС-2, ГПС-3, ГПС-4	Гидроочистка природного и нефтезаводских газов
СПС-ФЦ, СПС-ФП	Тонкая очистка газов от сернистых соединений
К-905Д-1, К-905Д-2, К-87, ГИАП-8С, ГИАП-14С, ГИАП-3-6Н	Паровой, паровоздушный, пароуглекислотный, парокислородный риформинг углеводородов
СТК-СМФ, СТК-1	Высокотемпературная конверсия СО
СНК-2	Низкотемпературная конверсия СО
СА-С	Синтез аммиака
СНМ-У, СМС-4	Синтез метанола
Катализаторы для нефтехимических процессов	
СГО-15Н, СГО-15К	Гидроочистка дистиллятных нефтепродуктов и ароматических углеводородов
Катализаторы для очистки газов	
АПК-2, АПЭК-0,5, АВК-С, АМЦ	Очистка газов от оксидов азота
ПК-3, РПК-1	Очистка диоксида углерода от горючих примесей
Носители для катализаторов	
Носитель для катализаторов серии АПК	Корунд
ОАА-1, ОАА-2, ОАА-3, ОАА-2Н	Активный оксид алюминия, псевдобемит

**ДИЗАЙН АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Князев А.С., Водянкина О.В.¹, Боронин А.И.², Кошечев С.В.², Саланов А.Н.², Курина Л.Н.

Институт химии нефти СО РАН, Томск

¹*Томский государственный университет, Томск*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Процессы парофазного парциального окисления органических соединений предъявляют жесткие требования к организации активной поверхности катализатора. Баланс между стадиями глубокого и парциального окисления, протекающими параллельно, является ключевым моментом, определяющим эффективность работы металлических катализаторов. В настоящее время предложены различные способы, позволяющие увеличить селективность образования карбонильных соединений в процессах парциального окисления спиртов. Одним из наиболее эффективных способов является блокировка активных центров поверхности, ответственных за глубокое окисление, путем добавления в реакционную смесь галогенсодержащих соединений. Однако, ряд существенных недостатков, среди которых разрушение стенок реактора, протекание объемных реакций между компонентами реакционной смеси и галогенсодержащими добавками и др, сужают область применения подобного подхода.

Более перспективным является использование нелетучих промотирующих добавок на основе соединений фосфора, добавление которых позволяет регулировать эффективность каталитических систем в широких пределах. Данная работа обобщает результаты систематических исследований природы, путей формирования и реакционной способности фосфорпромотированных металлических серебряных катализаторов синтеза глиоксаля парциальным окислением этиленгликоля. Использование современных физических методов исследования структурных особенностей и химического состава поверхности (растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) позволило изучить генезис поверхности металлов под действием промотора и реакционной среды.

Показано, что использование фосфорсодержащего серебра при определенных условиях позволяет повысить селективность по целевому продукту на 15-20 % и

увеличить конверсию этиленгликоля на 5-10 %. Причем повышение селективности реализуется как для массивных поликристаллических катализаторов, так и для нанесенных на алюмосиликат серебряных систем. Обнаружено, что введение в состав катализатора фосфорсодержащего промотора приводит к расширению границ устойчивой реализации процесса при варьировании содержания кислорода в реакционной смеси и температурного режима, что играет немаловажную роль для технологической реализации адиабатических процессов.

Впервые, методом растровой электронной микроскопии установлено, что фосфорсодержащий катализатор в меньшей степени подвержен морфологическим изменениям под действием высокотемпературной кислородсодержащей реакционной смеси по сравнению с непромотированной системой. Установлено, что наличие на поверхности серебра пленки промотора предотвращает нежелательные процессы углетложения и образования каналов в структуре массивного серебряного катализатора.

Впервые установлено, что повышенная активность фосфорсодержащего серебра обусловлена появлением новых активных центров, характеризующихся высокой устойчивостью к действию реакционной среды в широком температурном интервале. Методом ТПД кислорода установлено, что повышенная каталитическая активность фосфорсодержащего катализатора обусловлена наличием на его поверхности прочносвязанного кислорода, десорбирующегося при температуре свыше 590 °С. Методом РФЭС рассчитан качественный и количественный химический состав активной поверхности промотированного катализатора. Показано, что повышение селективности серебра при введении в его состав фосфора достигается за счет разрушения Ag_2O и образования в слое промотора окислороженных кластеров серебра. Анализ поверхности промотированной серебряной фольги и фосфата серебра, использованных в качестве моделей реального серебряного катализатора, позволил рассчитать толщину пленки промотора, составившую 35÷45 нм. При активации промотированного катализатора в слое промотора происходит образование металлических Ag частиц, способных взаимодействовать с кислородом, образуя селективные центры в окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Работа поддержана грантом МО РФ № E02-5.0-340 и Советом по грантам Президента РФ № МД-243.2003.03

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА (II)

Комова З.В., Калининко Ф.В.¹, Калиневич А.Ю., Коробка Н.С.¹, Деркач В.К.¹,
Полосина Л.В.¹, Кубрак Л.П.¹

ООО "АЛВИГО-М", Москва

¹*ООО НПК "АЛВИГО-КС", Северодонецк*

E-mail: catalin@online.ru

Для процесса конверсии СО водяным паром при получении водорода ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 - Q$) в течение многих десятков лет успешно используются оксидные железохромовые катализаторы с атомарным отношением железа к хрому, близким к 1 : 14. Данные катализаторы в типичных условиях эксплуатации при температуре 340 – 520 °С обеспечивают превращение СО, близкое к равновесному. Они сравнительно устойчивы к различным каталитическим ядам и перегревам и эксплуатируются в течение 5-10 лет без значительного снижения активности.

Многочисленные исследования железохромовых катализаторов касались повышения их активности, стабильности и механической прочности, главным образом, за счет более полного взаимодействия компонентов, создания оптимального строения пористой структуры, выбора оптимальных форм и размеров гранул. В большинстве случаев это достигается изменением и совершенствованием технологии их производства, условиями выполнения отдельных операций в процессе приготовления.

В настоящее время предъявляются дополнительные требования к свойствам железохромовых катализаторов, продиктованные, прежде всего, экономическими соображениями. Так, резко ограничивается содержание серы в катализаторе, что обеспечивает сокращение или исключение длительной (4-5 суток) высокотратной операции обессеривания при пуске катализатора в эксплуатацию, повышаются требования к активности и избирательности его действия и др.

Новое поколение железохромовых катализаторов ведущих катализаторных фирм в ряде случаев отвечает указанным требованиям. Так, снижение содержания серы достигается преимущественно за счет замены серосодержащего сырья – сернокислого железа на дорогостоящее, дефицитное азотнокислое железо, а повышение избирательности катализатора – за счет введения промотирующих добавок,

преимущественно меди, замедляющих в процессе конверсии СО скорости протекания побочных реакций с образованием различных углеводородов, а также карбидных соединений железа, снижающих прочность гранул катализатора.

В «АЛВИГО» разработаны аналогичные катализаторы типа СТК-СМ. Эти катализаторы, промотированные медью, производятся из закисного сернокислого железа по усовершенствованной технологии и выпускаются в виде экструдатов (СТК-СМФ) и таблеток (СТК-СМТ) различных размеров. Данные катализаторы обладают повышенной (в 1,5-2,0 раза) и стабильной активностью и практически не выделяют серу при пуске, имеют оптимальную пористую структуру при достаточно высокой механической прочности и небольшой насыпной плотности (1,20-1,25 кг/дм³), практически не катализируют побочные реакции и могут эксплуатироваться при пониженных соотношениях пар / газ и температуре (от 320 °С).

Особенностью технологии приготовления данных катализаторов является внедрение промотирующей добавки в структуру основного карбоната железа при осаждении его из раствора сернокислого железа. Полученный осадок подвергается двухступенчатой промывке от серы с промежуточным изменением структуры осажденной массы и смешением дополнительно промытой массы с соединением шестивалентного хрома. Протекающие при этом окислительно-восстановительные реакции обеспечивают взаимодействие компонентов с образованием необходимой кристаллохимической структуры шпинельного типа.

Окончательное формирование пористой структуры и фазового состава катализатора производится при определенных условиях на стадиях его формирования и термической обработки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С РАЗВИТОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Коробочкин В.В., Ханова Е.А.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Оксиды металлов широко применяются в производстве катализаторов, носителей, сорбентов, активных масс химических источников тока. Основным критерием качества являются текстурные характеристики, обеспечивающие высокую активность в гетерогенных процессах.

С помощью специально разработанной методики нами изучено влияние состава и концентрации электролита, плотности тока и температуры электролиза на скорость окисления металлов (Cu, Cd, Ti, Zn, Sn, Ni, Al, Pb, Fe, Mo) при использовании переменного тока промышленной частоты. Установлено, что в условиях, далеких от состояния равновесия, формируются дефектные структуры оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в виде дисперсных порошков или гелей.

Для высушенных и прокаленных продуктов электролиза определен фазовый состав с использованием методов РФА и ДТА. На основании адсорбционных и электронно-микроскопических методов рассчитаны параметры пористой структуры ($S_{уд}$, V_{Σ} , $d_{пор}$), размеры индивидуальных частиц и агрегатов.

Таблица. Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Продукт электролиза	$S_{уд.(БЭТ)}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$d_{пор.(ср)}$, Å	$d_{агр.(ср)}$, МКМ
алюминия	371,6	0,9241	99,5	14,4
титана	180,5	0,3192	70,7	29,0
никеля	160,3	0,6244	155,8	20,2
олова	35,5	0,1768	216,6	11,9
цинка	34,8	0,1670	203,9	8,2
кадмия	12,0	0,0281	221,0	10,2
меди	8,3	0,0286	173,3	8,3
свинца	5,1	0,0165	128,5	7,0

Получены зависимости изменения указанных параметров от условий электролиза и температуры термообработки. Исследования показали, что синтезированные оксиды имеют удельную поверхность в 2 – 5 раз выше, чем продукты, полученные традиционными методами.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ (Co(II), Ni(II), Cu(II)) В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА HZSM-5

Криворучко О.П., Паукштис Е.А., Ларина Т.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: opkriv@catalysis.nsk.su

В последние годы внимание исследователей привлекают необычные каталитические свойства высококремнистых цеолитов, модифицированных двухзарядными катионами, в частности, ионами Co(II), Ni(II), Cu(II). Характер локализации и координационное окружение двухзарядных катионов, введенных в каналы цеолита HZSM-5 методами пропитки или ионного обмена, изучены недостаточно. В настоящее время получила распространение точка зрения, согласно которой ионы M(II) локализуются в каналах цеолита HZSM-5 на зарядо-обменных местах из кислородного окружения Al(III)_{Td}. В основе этих представлений лежат два основных допущения. Во-первых, локализация ионов M(II) происходит только на атомах кислорода, связанных с Al(III)_{Td} на стенках каналов цеолита HZSM-5. Во-вторых, весь алюминий, содержащийся в цеолите, является каркасным. Вместе с тем, в каналах HZSM-5 цеолитов (особенно с соотношением Si/Al ≤ 20) почти всегда содержится внекаркасный алюминий, появление которого может быть следствием неполноты взаимодействия компонентов при синтезе или термообработке цеолитов. Возможное взаимодействие вводимых в каналы цеолита HZSM-5 ионов M(II) с внекаркасным алюминием ранее экспериментально не было обнаружено и для M(II)ZSM-5 цеолитов такая возможность даже не обсуждалась.

В докладе представлены и обобщены, в основном, наши собственные результаты о стабилизации Co(II), Ni(II) и Cu(II) в каналах HZSM-5 в различных формах, формирующихся в процессе гидrolитической поликонденсации аква-ионов M(II) и взаимодействия их с кислородными анионами цеолита. Сообщается о первом обнаружении стабилизации ионов M(II) в тетраэдрической кислородной координации в каналах цеолита HZSM-5 за счет взаимодействия их с внекаркасными атомами алюминия.

Для синтеза M(II)ZSM-5 использовали промышленный цеолит HZSM-5 с соотношением Si/Al=17. Ионы Co(II), Ni(II) и Cu(II) вводили в каналы цеолита методом пропитки по влагоемкости водными растворами M(II)Cl₂ с последующей обработкой образцов раствором NH₃ с pH=9. Были получены и исследованы образцы с содержанием M(II) от 0.5 до 5.0 масс.%. Образцы исследовали методами ИК и ЭСДО

УДП-23

спектроскопии. Наиболее детально нами изучена природа стабилизации в каналах HZSM-5 ионов Co(II).

В ИК-спектре исходного цеолита наблюдаются полосы 3665, 3702 и 3784 см^{-1} , которые относятся к AlOH-группам, локализованным на внекаркасных атомах алюминия. Кроме того, наблюдается полоса 3612 см^{-1} , которая относится к структурным мостиковым

ОН-группам. Из анализа ИК-спектров адсорбированного CO также следует, что в каналах использованного нами цеолита HZSM-5 содержится внекаркасный Al(III), главным образом, в форме многоядерных гидроксокомплексов (2229, 2220 см^{-1}) и алюмооксидных кластеров (2187, 2197 см^{-1}). Введенный в каналы цеолита Co(II) в процессе поликонденсации взаимодействует не только со структурными ОН-группами, но и с внекаркасным алюминием, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующих полос ОН-груп. При введении в цеолит ионов Co(II) исчезают соединения, содержащие внекаркасный Al(III). В спектрах адсорбированного CO наблюдаются полосы 2207 и 2193 см^{-1} . Первая из этих полос соответствует изолированным ионам Co(II), а вторая – ассоциатам Co(II). С увеличением содержания Co(II) доля ассоциатов кобальта в образцах возрастает. Эти результаты в целом согласуются с данными ЭСДО. В ЭСДО синтезированных нами образцов Co(II)ZSM-5, высушенных при 110°C, проявляется п.п. 16500 см^{-1} , обусловленная переходом $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ ионов Co(II)_{td}. Наблюдается также п.п. 17600 см^{-1} , обусловленная ионами Co(II)_{Oh}. Для образцов с высоким содержанием Co(II) в ЭСДО проявляются полосы переноса заряда кислород-металл (ППЗ) в области 30000 и 36000 см^{-1} , связанные с образованием многоядерных гидроксокомплексов Co(II) в каналах цеолита. После прокаливания образцов CoZSM-5 до 450°C полосы поглощения ионов Co(II)_{td} смещаются до 15200–15600 см^{-1} с проявлением мультиплетной структуры перехода, что свидетельствует о стабилизации ионов Co(II)_{td} в близкой к идеальной тетраэдрической кислородной координации.

В образцах Ni(II)ZSM-5 и Cu(II)ZSM-5, синтезированных через стадии гидролитической поликонденсации, аква-катионы M(II) стабилизированы в каналах цеолита в форме изолированных ионов в октаэдрической и тетраэдрической кислородной координации, а также в форме гидроксо(оксо)кластеров M(II). Ранее для смешанных растворов M(II) и Al(III) в широком интервале значений pH обнаружено взаимодействие между ними с образованием гидроксоалюминатов M(II). Внекаркасные ионы Al(III) являются реакционно способными. Поэтому при введении в каналы ионов M(II) в щелочной среде в них формируются одномерные аналоги гидроксоалюминатов M(II), которые в процессе прокаливании при $T \geq 250^\circ\text{C}$ перестраиваются в одномерные алюминаты M(II), содержащие катионы M(II) в тетраэдрической кислородной координации.

Таким образом, введение двухзарядных катионов в высококремнистые цеолиты с последующей их гидролитической поликонденсацией и термообработкой образцов позволяет стабилизировать ионы $M(II)$ в каналах цеолита в трех формах: в ионно-обменных позициях в виде изолированных $M(II)_{Oh}$; в необычной для таких систем тетраэдрической координации за счет взаимодействия с внекаркасным $Al(III)$ и с образованием одномерных аналогов $M(II)Al_2O_4$, а также в виде одномерных оксидных кластеров $M(II)$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-33035).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДЬЦИНКОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Круглова М.А., Ярошенко М.П., Саломатин Г.И., Мамаева И.А., Голосман Е.З.

ОАО "Новомосковский институт азотной промышленности", Новомосковск

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Известны литературные данные [1], указывающие на то, что использование ZrO_2 в Cu-Zn-содержащих катализаторах низкотемпературной конверсии CO и синтеза метанола приводит к более высокой активности и селективности, чем традиционные Cu-Zn-Al катализаторы. Можно предположить, что такое влияние циркониевого компонента определяется степенью взаимодействия его с компонентами катализатора, что, в свою очередь, зависит от способа приготовления. Имеются также данные о том, что введение оксида алюминия в Cu-Zn-Zr катализаторы увеличивает их стабильность [2].

В этой связи было изучено взаимодействие водного раствора нитрата цирконила с гидрокарбонатами меди (ГКМ), цинка (ГКЦ) и двойным гидрокарбонатом меди-цинка (ГКМЦ), а также более сложные системы с введением γ -оксида алюминия.

Результаты исследования методами РФА, ДТА и ИК-спектроскопии дают основание говорить о наличии глубокого взаимодействия между гидрокарбонатами металлов и нитратом цирконила. На это указывает отсутствие в полученных образцах исходного нитрата цирконила (по данным РФА), а также анализ изменения интенсивностей основных фаз в прокаленных Cu-Zr, Zn-Zr, Cu-Zn-Zr и Cu-Zn-Zr-Al системах по сравнению с прокаленными ГКМ, ГКЦ и ГКМЦ. Можно отметить, что в вышеуказанных образцах в широком интервале температур прокаливания (300 °C – 600 °C) присутствует рентгеноаморфная фаза, причем при введении соединений циркония и алюминия эта часть значительно больше, чем для двойного гидрокарбоната меди-цинка. Введение циркония приводит к стабилизации значительной части CuO, находящейся в рентгеноаморфном состоянии, и доля рентгеноаморфного CuO остается практически постоянной в широком интервале температур прокаливания. Фиксируемое рентгенографически присутствие в полученных Zr-содержащих образцах, прокаленных при 500 °C и выше, тетрагональной модификации ZrO_2 вплоть до 700 °C несвойственно для обычного диоксида циркония, преобразующегося при столь высоких температурах в моноклинную модификацию. Полученные данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии нитрата цирконила с ГКМ, ГКЦ и ГКМЦ происходит внедрение ионов циркония в слоистые

структуры с возможным образованием локальных и протяженных дефектов решетки. Помимо этого при растворении нитрата цирконила в воде происходит гидратация иона Zr^{4+} с последующим гидролизом. Образующийся на этой стадии ион H_3O^+ вступает во взаимодействие с карбонат-ионом гидрокарбонатов металлов, интенсифицируя процесс гидролиза. Гидролиз ионов циркония сопровождается процессом полимеризации. В ходе реакции pH раствора повышается, и начинает выпадать осадок. Осаждение завершается образованием гелеобразного осадка гидратированного оксида циркония. В то же время за счет удаления части карбонат-ионов в растворе присутствуют ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} . Эти ионы включаются в решетку гидроксида циркония, возможно, с образованием сложных гидроксидов. В процессе осаждения гидроксид циркония может поглощать не только катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , но и присутствующие в системе анионы CO_3^{2-} и NO_3^{2-} , что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Из этой фазы при прокаливании формируется твердый аниономодифицированный раствор на основе решетки ZrO_2 , включающий в себя ионы меди и цинка. Разложение этого твердого раствора сопровождается кристаллизацией диоксида циркония в тетрагональной модификации, переходящей в моноклинную для Zr-содержащих образцов при температуре порядка 700 °С. Введение γ -оксида алюминия усложняет фазовый состав системы за счет его взаимодействия с ГКМЦ и образующимися гидроксидами. По-видимому, закономерности взаимодействия, изложенные выше, сохраняются и для Zr-Al-содержащих образцов. Отметим также, что в Cu-Zn-Zr-Al образцах тетрагональная модификация остается стабильной при температуре прокаливания 700 °С.

Рассмотренные выше факты можно считать свидетельством глубокого взаимодействия компонентов в Cu-Zn-Zr и Cu-Zn-Zr-Al-системах, полученных относительно простым способом. Предложен механизм взаимодействия компонентов этих систем. Показано, что наряду с образованием твердых растворов на основе CuO-ZnO образуются твердые аниономодифицированные растворы на основе решетки ZrO_2 , которые также могут являться предшественниками активной фазы в катализаторах низкотемпературной конверсии CO и синтеза метанола. Изложенные закономерности взаимодействия компонентов дают возможность научно обоснованного подхода к регулированию каталитических свойств систем на основе гидрокарбонатов металлов.

Литература

1. B. Denise, R.P.A. Sneed. //Applied Catalysis. 1986. V.28. P.235-239.
2. J.P. Breen, J.R.H. Ross. //Catalysis Today. V.51. 1999. P.521-533.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Кряжов А.Н., Петрановский В.П.¹, Пестряков А.Н.², Казанцева Л.К.³

Томский политехнический университет, Томск

¹*CCMC-UNAM, Encenada B.C., Mexico*

²*Fritz Haber Institute, Berlin, Germany*

³*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск*

E-mail: pheniks-1@rambler.ru

Поиск дешёвого носителя для гетерогенных катализаторов, обладающего большой поверхностью и стабильностью, является одной из первостепенных задач. Каталитическая активность как природных, так и синтетических цеолитных катализаторов подтверждена многочисленными исследованиями. В настоящее время на практике широко используются только синтетические цеолиты, которые обладают необходимыми качественными характеристиками и однородными свойствами. Их основным недостатком является сравнительно высокая стоимость производства. Следует также отметить, что получение синтетических цеолитов нуждается в непростом аппаратном оформлении, протекает при повышенных температурах, и в процессе синтеза образуется большое количество сильнощелочных растворов, содержащих токсичные органические соединения.

Использование дешёвых природных цеолитов представляется, на этом фоне, весьма интересным, но существует проблема невозпроизводимости свойств образцов от месторождения к месторождению.

На данном этапе можно предположить несколько решений этой проблемы, и с этой целью перспективным является изучение физико-химических свойств природных цеолитов и выявление параметров, влияющих на полученные на их основе катализаторы.

Исследовались семь образцов природных цеолитов двух типов: мордениты Мухор-Талинского, Китайского и Таумалипас месторождений, и клиноптилолиты Холинского, Шивыргуйского, Кайманес и Хонгуру месторождений. Медь наносилась на образцы методом ионного обмена. В работе использовались методы элементного и рентгеноструктурного анализа, ЯМР, УФ спектроскопии и TPR.

Был изучен состав исходных природных образцов, в частности, отношение Si/Al, влияние температуры, времени нанесения и концентрации соли металла на свойства полученного катализатора и его фазовый состав, содержание металла и

термостабильность образцов. Особый интерес к отношению Si/Al связан с обнаруженным ранее влиянием этого параметра на физико-химические и каталитические свойства синтетического морденита [1]. Предположительно, различие свойств природных цеолитов может быть связано с вариацией этого параметра.

Результаты элементного анализа говорят о специфическом механизме ионного обмена для каждого типа образцов природных цеолитов. Клиноптилолиты с разных месторождений способны принять больше (от 2 до 5 %) ионов металла, чем образцы морденитов (менее 1 %).

ЯМР и рентгено-структурный анализ показывают термостабильность образцов в диапазоне температур до 350 °С для клиноптилолитов и до 400 °С для морденитов.

С помощью TPR испытаний установили, что медь-содержащие образцы клиноптилолитов проявляют более сильную способность к адсорбции водорода, чем медь-содержащие образцы морденитов. Это говорит о повышенной активности клиноптилолитов и одной из причин является большее содержание металла в этих образцах. Температура восстановления зависит не только от типа цеолита, но варьируется и для цеолитов с одинаковой структурой. Набор продуктов восстановления (мелкодисперсные медные частицы, кластеры меди, ионы одновалентной меди) также зависит от выбора носителя.

Каталитические свойства ряда полученных образцов изучались в процессе полного окисления на проточно-каталитической установке с хроматографическим анализом («Кристалл 2000М»). В качестве окисляемой смеси использовали вытяжку нефтяной фракции «РЭД-2». Наблюдается заметное сходство между представителями одного типа цеолитов. Но, принимая во внимание специфичность состава каждого природного цеолита, требуется тщательный подбор условий приготовления катализаторов на их основе для конкретного каталитического процесса.

Авторы выражают свою глубокую благодарность за материальную поддержку исследований фонду CONACYT, Мексика, грант № 32118-E, и Роберту Марзке, Аризонский Университет, США, за проведение ЯМР измерений.

Литература

1. Petranovskii V., Marzke R., Diaz G., Gomez A., Bogdanchikova N., Fuentes S., Katada N., Pestryakov A., Gurin V. Optical and MAS NMR of ^{29}Si , ^{27}Al , ^{63}Cu and ^1H characterization of Cu-mordenites with varying $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios and their catalytic activity for nitrogen oxide reduction. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002) 815.

**КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Zr-Fe, КАПСУЛИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ Al₂O₃/Al**

Кузьмин А.Е., Дятлова Ю.Н.¹, Тихов С.Ф.¹, Куркин В.И., Садыков В.А.¹,
Сливинский Е.В., Боголепова Е.И., Цыбуля С.В.¹, Калинин А.В.¹, Фенелонов В.Б.¹,
Мордовин В.П., Литвак Г.С.¹

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

Композитные гранулированные катализаторы, включающие в себя частицы порошка активного компонента, капсулированные в металлокерамической пористой матрице, являются перспективными системами для использования в современной технологии процессов органического и нефтехимического синтеза. Одним из семейств подобных катализаторов являются композиты гидрированных интерметаллидов железа и циркония в матрице Al₂O₃/Al, активные в синтезе Фишера-Тропша (СФТ).

Приготовление композитных катализаторов включало следующие стадии: а) выплавление интерметаллидов с атомным отношением Zr:Fe=2,6:1; 1:1; 1:2 в дуговой печи в атмосфере аргона; б) измельчение сплава до порошков различных фракций от 500 до 40 мкм, также до гранул 2-3 мм для некапсулированных образцов сравнения; в) смешение с порошком алюминия; г) гидротермальная обработка в пресс-форме при 100 и 200 °С; д) сушка и прокаливание полученных композитов. Интерметаллиды обрабатывали водородом перед измельчением или непосредственно перед испытанием катализаторов в СФТ. Также были изготовлены катализаторы сравнения (гранулированные интерметаллиды, а также прессованный композит с Al₂O₃ и склеенный с ТХА-AlOH). Названные системы были подвергнуты комплексному исследованию (реакционные испытания, рентгеновская дифракция и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, адсорбция азота, дериватография, измерение прочностных характеристик) с целью установления взаимозависимостей их физико-химических и каталитических свойств и создания в перспективе общей модели структуры композитных катализаторов и их поведения в ходе СФТ, применимой как для фундаментального рассмотрения, так и для прикладных расчетов.

Установлено, что в результате капсулирования происходит увеличение удельной массовой производительности активного компонента (АК) по сравнению с

некапсулированными гидридами в несколько раз (в первом приближении – пропорционально величине частиц). Причинами такого роста активности являются обусловленная развитой макропористой структурой матрицы доступность поверхности мелких частиц капсулированного АК, а также, вероятно, обогащение поверхности АК железом в ходе гидрирования и пассивации интерметаллида и последующей гидротермальной обработки и прокаливания композита. Зависимость активности катализаторов от состава интерметаллида оказывается немонотонной – наиболее активным интерметаллическим оказывается гидрированный $ZrFe$; причиной этого, вполне вероятно, является возникающая в результате гидрирования необычная фаза на основе смешанного гидрида $ZrFeH$, которой не наблюдалось ни в случае $ZrFe_2$, ни в случае $Zr_{2,6}Fe$.

Для $ZrFeH$ -содержащих систем было исследовано влияние на их каталитические и физико-химические свойства исходного материала матрицы и особенностей ее приготовления, а также фракционного состава частиц АК. Был получен катализатор, превосходящий некапсулированный $ZrFeH$ по производительности не только на единицу массы, но и на единицу объема (частицы АК фракции до 0,04 мм, содержание АК 50 % на исходный вес, матрица на основе высокочистого порошка алюминия). Установлен немонотонный характер зависимости активности композитного катализатора от размера капсулированных частиц. Активность в СФТ меняется симбатно активности в процессах окисления АК в процессе приготовления композита, которая, в свою очередь, пропорциональна количеству активной фазы и ее дисперсности. Показано, что с ростом температуры прокаливания и процентного содержания АК механическая прочность гранул композитных катализатором проходит через максимум, что также связано с окислением АК, сопровождающимся увеличением его объема и растрескиванием гранул катализатора.

Селективность по углеводородам различных классов от природы катализатора, как правило, зависела незначительно; основными фракциями являются бензиновые углеводороды C_5-C_{10} (15-25 %), газообразные углеводороды C_3-C_4 (25-30 % масс) и метан (25-35 %). Исключение составляют образцы, различающиеся порядком гидрирования АК; возможные причины этого – более равномерное распределение компонентов по объему и обогащение поверхности АК железом.

Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-03-32277.

**ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ**

Кузьмина Р.И., Ливенцев В.Т.¹, Севостьянов В.П.

Саратовский государственный университет, Саратов

¹*ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», Саратов*

E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Энергетические и экологические проблемы современности предъявляют высокие требования к технологическим процессам производства моторных топлив. В связи с этим основные процессы нефтехимии требуют высокоэффективных и селективных катализаторов.

В работе исследовано приготовление алюмоплатиномедных катализаторов риформинга углеводородов методом пропитки носителя под воздействием короткоимпульсного высоковольтного разряда. Обработка системы осуществлена при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25-30 кВ. Эффективное время воздействия – 1-2 мс. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая 2,5 % Cu/Al₂O₃ и водный раствор H₂PtCl₆.

В процессе обработки система «носитель+пропиточный раствор наносимого компонента» подвергается комплексному воздействию целого ряда факторов: ультразвука, кавитационных и ударных волн, магнитному и электрическому воздействию.

Установлено, что предварительная обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки Cu/Al₂O₃ платинохлористоводородной кислотой приводит, в отличие от 2,5 % Cu 0,1 % Pt/Al₂O₃ - катализатора, полученного традиционным методом пропитки, к возрастанию выхода бензола с 30,8 до 64,1 мас. % при T=550 °С в процессе ароматизации н-гексана. Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана - путем прямой C₆-дегидроциклизации, минуя промежуточные стадии C₅-ДГЦ и изомеризации. Особенностью полученного катализатора является снижение реакции гидрокрекинга, что также увеличивает селективность процесса риформинга н-гексана по реакции ароматизации.

Методом масс-спектропии показано, что воздействие высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда на водный раствор H₂PtCl₆ приводит к образованию металлической платины.

Установлено, что синтез катализатора в экстремальных условиях электрогидравлического удара приводит к увеличению объема пор носителя в два раза, за счет возникновения большого числа микропор размером 80 Å.

ПОЛУЧЕНИЕ ФАЗОВООДНОРОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНОГО УСТРОЙСТВА

Кулько Е.В., Иванова А.С., Литвак Г.С., Цыбуля С.В, Крюкова Г.Н., Паукштис Е.А.,
Буднева А.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: eugenia_k@ngs.ru

Оксиду алюминия (ОА) принадлежит одно из ведущих мест среди наиболее важных промышленных неорганических химических веществ. ОА применяют как катализатор для процессов кислотно-основной природы; как компонент для синтеза сложных катализаторов; в качестве носителя для многих металлических катализаторов, как адсорбентом широко используется для обезвоживания газов и жидкостей. Широкий диапазон областей применения ОА обусловлен структурными особенностями его модификаций (γ -, η -, χ -, δ -, θ -, κ - и α - Al_2O_3) [1], которые, в свою очередь, определяют дисперсность и состояние поверхности оксида. ОА, в основном, получают путём термической обработки гидроксида. Известно [1, 2], что термический генезис байерита и гиббсита определяется размером их частиц: дегидратация грубодисперсных частиц происходит с образованием бемита и соответствующего оксида; мелкодисперсные частицы дегидратируются только до оксида.

Целью работы было получение фазовооднородных модификаций оксидов алюминия путем термического разложения байерита и гиббсита и изучение их микроструктуры, текстуры и кислотно-основных свойств.

Экспериментальная часть.

Образцы байерита получали осаждением гидроксида алюминия из раствора соли нитрата алюминия водным раствором аммиака; в качестве образцов гиббсита использовали технический гидрат глинозёма. Соответствующие ОА получали термической обработкой гидроксида при различных температурах.

Исследования проводили с использованием методов: атомно-абсорбционного, термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, тепловой десорбции аргона и низкотемпературной адсорбции азота.

Результаты и их обсуждение.

По данным термического анализа установлено, что генезис байерита и гиббсита определяется размером их частиц: грубодисперсные образцы [$S_{уд}$ (байерит) = 14 м²/г,

УДП-28

$S_{уд}$ (гиббсит) = $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$] дегидратировались с образованием бемита и соответствующего ОА, а более дисперсные [$S_{уд}$ (байерит) = $38 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{уд}$ (гиббсит) = $16 \text{ м}^2/\text{г}$] только с образованием ОА. Соответственно, были получены фазовооднородные высокодисперсные ОА в η -(байерит/600 °С/4часа), χ -(гиббсит/600 °С/4часа) и θ -(байерит/900 °С/10часов) форме. Установлено, что частицы фазовооднородного η - Al_2O_3 состоят из когерентно стыкующихся доменов чётко выраженной пластинчатой формы и содержат систему планарных дефектов. Впервые показано различие в микроструктурном устройстве η - и γ - Al_2O_3 , имеющих структуру дефектной шпинели. Частицы фазовооднородного χ - Al_2O_3 по морфологии близки η - Al_2O_3 , но имеют поликристаллический характер структуры. Фазовооднородные η -, χ - и θ - Al_2O_3 характеризуются однороднопористой структурой со средним диаметром пор 47, 55 и 110 Å соответственно.

Показано, что однофазные оксиды содержат терминальные (γ -, γ_{6e} -, η -, χ -), мостиковые (γ -, γ_{6e} -, η -, χ -) и водородно-связанные (γ_{6e} -) гидроксильные группы, различающиеся как положением полос поглощения (п.п.), так и их концентрацией. Переход от η - к θ - Al_2O_3 не приводит к изменению числа п.п., происходит лишь снижение их интенсивности. Суммарная поверхностная концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) фазовооднородных оксидов возрастает от 2,25 до 3,70 мкмоль/ м^2 в ряду: γ - \rightarrow γ_{6e} - \rightarrow χ - \rightarrow η - Al_2O_3 . Подтверждено наличие на поверхности ОА слабых и сильных ЛКЦ. Однако оказалось, что Σ ЛКЦ фазовооднородных η - и χ - Al_2O_3 существенно выше по сравнению с аналогичными ОА, полученными ранее [2]. Отличительная особенность η - Al_2O_3 состоит в том, что он содержит сильные кислотные центры с полосой поглощения 2238 см^{-1} . Σ ЛКЦ фазовооднородного θ - Al_2O_3 составляет 5,34 мкмоль/ м^2 .

По адсорбции дейтерохлорформа на ОА, полученном прокаливанием псевдобемита при 600 и 800 °С, удается выделить две компоненты, отвечающие средним (2219-2221 см^{-1}) и слабым по силе (2242-2244 см^{-1}) основным центрам. Для ОА, прокаленного при 1000 °С, дополнительно появляется полоса 2183 см^{-1} , которая отвечает сильным основным центрам.

Литература

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. /Под ред. Линсена Б.Г., М.:Мир, 1973, с.203-229.
2. Sato T. Thermal decomposition of aluminum hydroxides to aluminas. //Thermochim. Acta. 1985, V. 88, № 1, P. 69.
3. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск, Наука. 1992. 256 с.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА
ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА И РАЗВИТИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ИХ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

Курляндская И.И., Глазунова Е.Д., Темкин О.Н.¹, Хоанг К.Б.¹

*Федеральное Государственное унитарное предприятие Научно-исследовательский
институт "Синтез" с КБ, Москва*

¹*Московская Государственная академия тонкой химической технологии*

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: aglazunov@mtu-net.ru

Достижение равномерного мелкодисперсного распределения активного в катализе солевого компонента (СК) на поверхности носителя является основной задачей синтеза катализаторов HgCl_2 /активный уголь (получение винилхлорида из C_2H_2 и HCl) и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /активный уголь (получение винилацетата из C_2H_2 и CH_3COOH). Применяемые в промышленности традиционные пропиточные методы, несмотря на простоту технологии, достаточно сложны для получения активных и стабильно работающих катализаторов и приводят, наряду с иммобилизацией металлокомплексов, к образованию кристаллических агрегатов с низкой активностью и стабильностью.

Разработка принципиально новых технологий синтеза указанных катализаторов, таких как метод сухой термообработки в отсутствие растворителя (метод СТО), метод циркуляции раствора солевого компонента через псевдооживленный слой носителя (метод ЦВП) требуют детального исследования формирования катализаторов в различных условиях.

Указанные методы связаны с интенсификацией процесса взаимодействия СК и носителя ввиду повышенной реакционной способности в топохимических реакциях развитой поверхности раздела солевой фазы и носителя, причем для иммобилизации используются генетически существующие сильные адсорбционные центры носителя (метод СТО), или с интенсификацией гидродинамических режимов в процессе адсорбции СК из раствора на носителе (метод ЦВП).

Методом МУРР (дифрактометр ДРОН-2 с камерой КРМ-1, интервал углов рассеяния φ 6-600°) и методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп JSM-5300LV) в сочетании с методом РЭМ (рентгеновский микроанализатор Link ISIS)

УДП-29

исследованы особенности распределения, дисперсности и кристаллической структуры образцов катализаторов, полученных методами СТО и ЦВП на носителе - активном угле АГН-3 [1, 2], в сопоставлении с известным промышленным катализатором MAVC (образец фирмы "Süd-Chemie-MT").

Обнаружены неупорядоченные нестехиометрические состояния ртути- и цинксодержащих фаз в результате локализации СК в графитоподобной решетке носителя с образованием интеркаляционных соединений. Наличие этих состояний также указывает на возможность иммобилизации различных форм СК по механизму молекулярной адсорбции и ионного обмена на поверхности носителя.

Наноструктура СК образцов включает как солевые кластеры с широкой дисперсностью (2-10 нм для ацетата цинка и 0,5-2 нм для хлорида ртути), так и локализованные в микропорах высокодисперсные образования (молекулярное диспергирование).

В реакционной среде солевые кластеры становятся мобильными, что сопровождается их укрупнением в 1,5-2 раза. Рост солевых кластеров может происходить как путем захвата одиночных молекул, так и коалесценции кластеров малых размеров, при этом в образцах, характеризующихся преимущественным содержанием молекулярно диспергированной фазы в объеме микропор, распределение объемов солевых кластеров по размерам меняется несущественно.

Установлено, что преобладание того или иного состояния СК, однородность распределения и степень дисперсности зависят от условий формирования каталитической системы, в частности, образец, полученный методом ЦВП, с начальной равномерной локализацией СК, меняет ее под влиянием стадии сушки, а образец, полученный методом СТО, как и образец катализатора MAVC, обладает однородными микро- и макрораспределением на поверхности и в объеме гранул при высокой дисперсности СК.

Полученные результаты позволяют эффективно влиять на формирование оптимальной структуры промышленных катализаторов синтеза винилхлорида и винилацетата.

Литература

1. И.И. Курляндская, И.Г. Соломоник, Е.Д. Глазунова, Ю.А. Трегер, М.Р. Флид. Кин. и кат., 2001, т. 42, №3, с. 422-431
2. Хоанг Ким Бонг, Й.А. Чавез, А.Н. Ныркова, Г.К. Шестаков, О.Н. Темкин. ЖПХ, 1998, т. 1, №1, с. 92-98

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОРОШКА МОНОКАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Кушхов Х.Б., Малышев В.В.¹

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

¹*Национальный технический университет Украины*

«Киевский политехнический институт», Киев

E-mail: victor_malyshev@mail.ru

В [1, 2] показана принципиальная возможность электрохимического синтеза порошков монокарбида вольфрама, проявляющих каталитическую активность в реакциях электровыделения и электрорастворения водорода в растворах минеральных кислот. Для исследования условий синтеза WC выбран электролит состава, мол. %: Na_2WO_4 - 36.8; Li_2WO_4 - 43.2; Li_2CO_3 - 20.0. При температуре 800 °С и выше Li_2CO_3 испаряется и разлагается с выделением CO_2 до достижения некоторого стационарного состояния. Согласно данным химического и атомно-абсорбционного анализа, убыль массы эвтектики Na_2WO_4 - Li_2WO_4 не превышает 0.5 %. В то время как карбонат лития разлагается на 80-90 %, концентрация Li_2O практически остается постоянной. Можно полагать, что при нагреве в расплаве накапливается свободная щелочь (Li_2O) - продукт термического разложения карбоната лития. До плавления электролит содержит 6.26 % карбоната лития - источника углерода, или в пересчете на CO_2 - 3.73 %. По достижении стационарного состояния при температуре электролиза в расплаве остается не более 0.4 % CO_2 , 0.16 %, из которых будет израсходовано в процессе синтеза при оптимальных токовых режимах. При длительном ведении электролиза необходимо поддерживать постоянную концентрацию Li_2CO_3 для получения WC, что требует учета этих данных при определении состава корректирующей добавки.

Изменение состава расплава в процессе электролиза приводит и к изменению фазового состава карбида вольфрама. При этом значительна роль содержания лития в расплаве; при снижении его концентрации в расплаве до 2.5 % в катодном осадке появляется фаза W_2C , и необходимо корректировать расплав и по литию. Экспериментальные данные показывают, что концентрация лития в солевой части катодного осадка примерно в 2 раза выше, чем в расплаве. Это подтверждает электрохимический механизм синтеза, описанный в работе [2], а незначительную величину содержания натрия можно отнести к "механическому" уносу Na_2WO_4 из расплава. На основании полученных данных рассчитан состав корректирующей добавки для режима электролиза, принятого оптимальным: $T = 850 \text{ C}$, $i_k = 1.5 \text{ A/cm}^2$, $i_a =$

УДП-30

0.1 А/см², время электролиза 1 ч. Корректирующая добавка представляет собой смесь следующего состава: Li₂WO₄ – 86.45 %; Li₂CO₃ – 13.55 % и исходного электролита.

При синтезе WC катодный осадок представляет собой смесь целевого продукта с солевой фазой. Для получения WC в чистом виде, удовлетворяющем требования порошковой металлургии, была разработана операция отмывки монокарбида от солевых включений. Катодные осадки измельчали и растворяли в горячей (70-80 °С) воде. Осадок отфильтровывался и промывался разбавленной соляной кислотой для удаления нерастворимых карбонатов. Из фильтрата регенерировали оксид вольфрама (осаждением вольфрамовой кислоты при добавлении соляной кислоты) и карбонат лития (осаждением карбоната лития при добавлении карбоната натрия). Утилизированные карбонат лития и триоксид вольфрама использовали в качестве оборотных реактивов для приготовления корректирующих добавок. Осадок, полученный после обработки HCl, содержит плохо растворимые в воде низшие вольфраматы и оксид вольфрама (VI), которые отмывались щелочными растворами гидроксидов натрия или аммония.

Монокарбид вольфрама анализировался на содержание вольфрама, связанного углерода и примесей: натрия, лития, железа, никеля, меди, молибдена и т.д.; содержание примесей в WC находилось на уровне сотых долей процента, а свободного углерода составляло 2-7 % от целевого продукта. Очистку монокарбида вольфрама от свободного углерода осуществляли отжигом в среде водорода [3] при температуре 800-1000 °С. Однако, применение такого отжига к порошкам с размерами 0.1-0.5 мкм, полученным электрохимическим синтезом, приводит к удалению связанного в карбид углерода даже при температурах 700-800 °С. Положительные результаты по очистке монокарбида вольфрама получены авторами [3] при отжиге WC в среде активированного водорода, что позволило удалить свободный углерод и снизить содержание сорбированного кислорода до 0.2-0.3 %.

1. Malyshev V.V., Kushov H.B., Shapoval V.I. // J. Applied Electrochemistry/ 2002. V.35. N5. P.573-579.
2. Шаповал В.И., Малышев В.В., Тищенко А.А., Кушхов Х.Б. // Неорганические материалы. 2002. Т.36. №10. С.1213-1217.
3. Шаповал В.И., Новоселова И.А., Малышев В.В. // Физико-химическая механика материалов. 2000. Т.36. №1. С.93-98.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ АЛКАНОВ C₂-C₄

Лапидус А.Л., Дергачев А.А., Мишин И.В., Костина В.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: albert@ioc.ac.ru

Цеолиты семейства пентасила, содержащие цинк или галлий, проявляют высокую активность в ароматизации низкомолекулярных парафинов. Стадией, определяющей скорость ароматизации, является дегидрирование насыщенных молекул с участием сильных Льюисовских кислотных центров, формирующихся в результате модифицирования металлами как внутри каналов, так и на внешней поверхности пентасилов [1]. К нетрадиционным перспективным способам введения модификаторов относится метод твердофазного взаимодействия соединений переходных металлов с элементами структуры цеолитов [2, 3].

В работе приведены результаты исследования топохимического процесса формирования активных центров ароматизации низкомолекулярных парафинов на пентасилах, содержащих Zn, Ga и Pt. В качестве основных методов изучения были использованы: порошковая рентгенография, ТПВ, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина. Катализаторы готовили механическим смешением порошков цеолита с различным отношением SiO₂/Al₂O₃ и оксидов цинка или галлия. Часть галлийсодержащих образцов промотировали платиной (0,3 %). Для сравнения были исследованы катализаторы, приготовленные традиционным методом пропитки растворами соответствующих солей. Каталитические превращения алканов C₂-C₄ изучали в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 450-600 °С. Каталитическую активность оценивали по конверсии исходного парафина (X) и выходу ароматических углеводородов в расчете на пропущенный алкан (Y). Интегральные селективности (S) образования ароматических углеводородов, олефинов и метана рассчитывали как отношение выхода соответствующего продукта к конверсии исходного алкана.

Результаты экспериментов показали, что катализаторы, приготовленные методом твердофазного взаимодействия пентасилов с оксидами цинка или галлия, не уступают по активности и селективности образцам, приготовленным пропиткой (см. таблицу).

УДП-31

Каталитические свойства Zn-содержащих цеолитов практически не зависят от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, тогда как среди Ga-содержащих цеолитов максимальной активностью отличаются образцы с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$. Введение 0,3 % Pt в Ga-пентасил привело к двукратному увеличению активности и росту селективности ароматизации.

Таблица. Ароматизация этана на металлсодержащих пентасилах (600°C, 500 ч⁻¹).

Катализатор	Способ Приготовления	X _{C₂H₆} , %	Y _{Ag} , %	S _{Ag} , %	S _{CH₄} , %	S _{C₂H₄} , %
5%Zn/H-ЦВМ	1	51,5	23,7	46,0	39,2	7,0
5%Zn + H-ЦВМ	2	58,2	24,2	41,6	45,7	6,5
2%Ga/H-ЦВМ	1	28,7	16,7	58,2	23,7	8,0
2%Ga + H-ЦВМ	2	27,9	16,0	57,3	25,1	7,2
2%Ga-0,3%Pt/H-ЦВМ	1	47,6	30,1	63,2	20,1	7,8
2%Ga +0,3%Pt/H-ЦВМ	2	43,0	27,0	62,8	20,7	7,0

1 – пропитка; 2 – твердофазное взаимодействие.

Изучение процесса формирования Zn-содержащих цеолитов показало, что воздействие водорода и реакционной среды приводит к изменению состояния цинка, что выражается, прежде всего, в разрушении массивного оксида цинка и формировании в каналах цеолита сильных Льюисовских кислотных центров, включающих атомы цинка. Подобная последовательность превращений характерна и для Ga-катализаторов, приготовленных методом твердофазного взаимодействия. Проведен анализ влияния температуры обработки водородом на состояние оксидов на поверхности катализаторов. Обнаружено, что при температурах обработки > 550°C начинается разрушение массивных оксидов и в образцах, прошедших термообработку при 600°C, основная часть оксидов представлена мелкодиспергированными рентгеноаморфными частицами.

С учетом данных ТПВ и ИКС, высказано предположение о топохимическом взаимодействии оксидных интермедиатов с мостиковыми гидроксильными группами цеолитов, в результате которого формируются сильные апротонные центры, ответственные за отрыв гидрид-ионов от насыщенных молекул - ключевую стадию ароматизации низкомолекулярных алканов.

Литература

1. А.Л. Лапидус, А.А. Дергачев, Х.М. Миначев // Тез. докл. VI Российской конф. «Механизмы каталитических реакций». Москва. 2002. С.27.
2. H.G. Karge and H.K. Beyer // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. V.69. P.43.
3. А.Л. Лапидус, А.А. Дергачев, В.А. Костина, И.В. Мишин // Изв. АН. Сер. хим. 2003. №5. С.1035.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Любушкин Р.А., Галкин А.А., Завьялова У.Ф., Бурдейная Т.Н., Лермонтов С.А.,
Третьяков В.Ф.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: lyubushkin@ips.ac.ru

Известно, что любое вещество, кроме водорода, имеет критическую точку, вблизи которой различия между равновесными состояниями жидкой и газообразной фаз стираются, а среда представляет собой некоторый флюид с новыми необычными свойствами. Вблизи критической точки меняются некоторые свойства, влияющие на протекание химических процессов, например, у воды, в среде которой протекает большинство реакций, диэлектрическая проницаемость уменьшается почти в 15 раз. Поэтому, используя необычные свойства окологкритических сред в качестве растворителей, можно синтезировать новые материалы.

Нанокристаллические металлические и оксидные порошки с заданными свойствами объемной фазы и поверхности, морфологией, фазовым составом необходимы для производства различных материалов нового поколения: сенсоров и полупроводников, аккумуляторных батарей, высокоплотной керамики и сорбентов. Очень важная и широкая область успешного применения наночастиц металлов и оксидов — катализ химических реакций. На поверхности катализатора исходные вещества вначале адсорбируются, мигрируют и превращаются, а образующиеся продукты затем десорбируются. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса, каждая из которых может по-разному зависеть от размера частиц.

В настоящее время для получения нанокристаллических материалов используются следующие методы: золь-гель, соосаждение, гидролиз алкоксидов, металлоорганический синтез, пиролиз, газофазные методы и детонационный синтез. Большинство из перечисленных способов являются достаточно трудоемкими и многостадийными, что затрудняет широкое внедрение даже хорошо изученных нанокристаллических материалов в самые разные наукоемкие технологические циклы и процессы. Одним из самых перспективных методов приготовления оксидных нанокристаллических материалов является гидротермальный синтез, под которым подразумевают гетерогенную реакцию в водной среде при температурах и давлениях выше 373 К и 0.1 МПа, соответственно [1]. При получении различных оксидов условия

УДП-32

проведения экспериментов могут сильно варьироваться. Это может быть как мягкий гидротермальный синтез при относительно невысоких температурах и давлениях [2], так и синтез в сверхкритической воде [3]. Гидротермальный метод позволяет получать нанокристаллические оксидные порошки с заданными размером частиц и фазовым составом, с развитой удельной поверхностью, что зачастую невозможно при использовании традиционных методик. Этим методом можно также получать материалы, которые нельзя синтезировать в обычных условиях [4]. Варьируя условия синтеза, такие как его продолжительность, концентрация реагентов, температура, можно получать метастабильные фазы, менять размер частиц и морфологию получаемых оксидов.

В настоящей работе, касающейся проблем защиты воздушной среды и экологического катализа, представлены данные по созданию нанокристаллических систем, предназначенных для процессов обезвреживания газовых выбросов от продуктов горения, в частности, в выхлопных газах транспорта. Надо отметить, что каталитический процесс нейтрализации продуктов горения протекает, как правило, при температуре выше 300 °С и при малых временах контакта, что связано с большими скоростями потока промышленных выбросов и отработанных газов двигателей внутреннего сгорания [5, 6]. Соответственно, к катализаторам очистки газов предъявляются весьма жесткие требования: высокая активность и селективность, термостабильность, устойчивость к действию ядов, высокая механическая прочность.

Использованием воды в сверхкритическом состоянии разработана методика одностадийного приготовления термостабильных, обладающих развитой поверхностью нанесенных гетерогенных катализаторов состава $\text{Pd-Cu Co/YxCe}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$, размер частиц которых колеблется в интервале от 4 до 7 нм. Были изучены физико-химические свойства полученных оксидных каталитических систем с применением современных методов, на основании которых установлены корреляции между подвижностью кислорода и симметрией кристаллической решетки объемной фазы, а также размером частиц оксидов. В результате тестирования серии катализаторов в реакции окисления СО и восстановления NOx дана количественная оценка их активности в зависимости от условий синтеза.

1. W.P. Xu, L.R. Zheng, C.L. Lin, M. Okuyama. *Philos. Mag. B*, 77, 177 (1998)
2. A. Rabenau. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, 1026 (1985).
3. А.А. Галкин, Б.Г. Костюк, Н.Н. Кузнецова, А.О. Туракулова, В.В. Лунин, М. Поляков. *Кинетика и катализ*, 42, 172 (2001)
4. A. Cabanas, J.A. Darr, E. Lester, M. Poliakoff. *Chem. Commun.*, 901 (2000)
5. . Фролов Ю.Н. *Автоматиз. и соврем. технол.*, 1997, № 7, с. 37.
6. Попова Н.М. *Катализаторы очистки выхлопных газов авто-транспорта*. Алма-Ата: Наука, Каз ССР, 1987, с. 224.

АВТОКЛАВНЫЕ МЕТОДЫ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И.¹, Богданов В.И.¹, Тупикова Е.Н., Фесик Е.В.

Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева, Самара

¹ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург

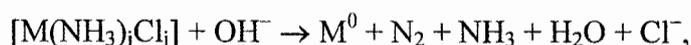
E-mail: chem@ssau.ru

В синтезе нанесенных катализаторов можно выделить две стадии, определяющие структуру и свойства формируемого в конечном итоге активного центра:

- закрепление на носителе предшественника активного компонента – растворимого соединения каталитически активного металла;
- превращение предшественника в активный компонент – металл или его оксид.

Как правило, эти стадии разделены в технологическом процессе приготовления катализаторов, каждая из них требует своего конструкционного оформления, затрат времени и энергии. Предлагаемые автоклавные методы синтеза катализаторов позволяют объединить стадии закрепления и формирования активного компонента – металла платиновой группы.

В основе автоклавного синтеза нанесенных катализаторов лежит реакция необратимого восстановления амиачнохлоридных комплексов платиновых металлов внутрисферным аммиаком, протекающая в щелочных средах при повышенной температуре (190-210 °С):



где M – Pt, Pd, Rh, Ir.

В индукционный период данной реакции (до появления металлической фазы) протекают процессы замещения хлора и аммиака, в которых участвуют молекулы воды и гидроксо-группы, связанные с поверхностью носителя, что приводит к образованию промежуточных, закрепленных на носителе, аква- и гидроксокомплексов. Дальнейшее восстановление таких комплексов приводит к образованию зародыша металлической фазы.

Автоклавные методы пригодны для синтеза катализаторов с сорбционно инертными носителями, с небольшой поверхностью, к которым относятся металлические материалы с тонким поверхностным оксидным слоем. Были

УДП-33

синтезированы катализаторы, содержащие Pt, Pd, Rh, Ir, Pt-Rh, Pt-Ir, Pd-Ir на носителях из нержавеющей стали, нихрома, алюминия. Определены каталитические свойства этих катализаторов в процессах глубокого окисления углеводородов, гидрирования ароматических и непредельных углеводородов, селективного гидрирования бензола до циклогексена, гидроизомеризации и гидрогенолиза алканов. Отмечены синергетические эффекты: как положительный, проявляемый катализатором Pt-Ir/Al в гидрогенизационных процессах, так и отрицательный, который наблюдали в реакции глубокого окисления n-гексана на катализаторе Pt-Rh/нержавеющая сталь. Показана перспективность применения систем с Pt, Pd, Ir на носителях из нержавеющей стали и нихрома в устройствах, где реализуется процесс каталитического горения при температуре ниже 600 °С.

С применением растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, эмиссионной спектроскопии изучено строение поверхностных слоев катализаторов «платиновый металл - металлический носитель».

Другое возможное направление применения автоклавных методов в синтезе катализаторов – получение дисперсий платиновых металлов на суспендированном гидроксиде (оксиде) металла (Al, Zr, Ti и пр.). Полученные суспензии наносятся на блочные металлические носители с целью получения катализаторов для автонеитролизаторов, процессов низкотемпературного каталитического горения и пр. или на цирконийоксидную керамику в качестве электродов твердоэлектролитных электрохимических ячеек.

К прочим достоинствам автоклавных методов синтеза катализаторов с металлами платиновой группы следует отнести:

- простота технологического оформления;
- малые временные затраты (весь процесс вместе с подготовительными операциями занимает 5-7 часов);
- отсутствие вредных газовых выбросов. Побочными продуктами являются азот и растворимые в воде соединения.

В настоящее время на ОАО «ЕЗОЦМ» (г. Екатеринбург) создан автоклавный участок, позволяющий выпускать опытные партии катализаторов.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

Матус Е.В., Цикоза Л.Т., Исмагилов И.З., Сухова О.Б.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: matus@catalysis.nsk.su

Селективное превращение метана непосредственно в ароматические углеводороды (дегидроароматизация метана) является перспективным способом утилизации природного газа. При использовании в этом процессе Mo/ZSM-5 катализаторов селективность образования бензола достигает ~75-90 % при конверсии метана 7-10 % [1]. Как правило, катализаторы получают методом пропитки цеолита раствором парамолибдата аммония (ПМА). Однако отсутствие в литературе четких данных о влиянии условий пропитки (концентрация и pH раствора, продолжительность) и последующих стадий термообработки (температура, продолжительность и состав среды) на физико-химические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов и, соответственно, их активность не позволяют на сегодняшний день выбрать оптимальные условия синтеза и состав катализаторов.

Настоящая работа представляет собой исследование закономерностей формирования Mo/ZSM-5 катализаторов на всех стадиях синтеза: от приготовления пропиточных растворов до активированного состояния катализаторов.

Известно, что состояние молибдена в растворах (мономерные/полимерные формы) зависит от их концентрации и pH. Нами показано [2] отсутствие полимерных форм молибдена при низких концентрациях или повышении pH пропиточных растворов, наличие области сосуществования полимерных и мономерных форм молибдена и практически полное превращение мономерных образований в полимерные при более высоких концентрациях или понижении pH пропиточных растворов.

С целью выявления влияния состояния молибдена в пропиточных растворах на свойства Mo/ZSM-5 катализаторов исследованы образцы, полученные методом пропитки цеолита H/ZSM-5 раствором ПМА при варьировании их концентрации и pH. При этом для каждой концентрации раствора одно значение pH соответствовало раствору парамолибдата аммония без дополнительного подкисления либо подщелачивания, а другие два значения pH выбирали с целью реализации двух крайних состояний молибдена в растворе: более низкое значение pH обеспечивало полный

УДП-34

переход молибдена в полимерные формы, более высокое значение рН – уменьшение степени полимеризации молибдена. Для синтеза использовали цеолит с модулем Si/Al, равным 17, 30 и 45. Содержание молибдена варьировали в пределах 1-10 %. После пропитки образцы высушивали под ИК-лампой и прокаливали на воздухе в муфельной печи при варьировании температуры и продолжительности прокаливания.

Образцы катализаторов исследовали комплексом физико-химических методов на всех стадиях формирования (РФА, ЭСДО, ЭПР, порометрия и измерение $S_{уд}$).

Показано, что увеличение содержания молибдена до 2 % практически не изменяет текстурных характеристик исходного цеолита, однако увеличение содержания Мо до 10% приводит к уменьшению удельной поверхности и общего объема пор. При этом объем микропор остается неизменным.

Методом РФА установлено наличие следов фазы ПМА в высушенных образцах. Однако для всех образцов не обнаружено молибденсодержащих фаз при увеличении температуры термообработки до 500 °С.

Анализ спектров ЭПР, полученных для образцов с различным содержанием молибдена в зависимости от температуры и времени прокаливания их на воздухе, показал идентичность парамагнитных центров, обнаруженных при термоллизе образца с содержанием Мо 10 %, и парамагнитных центров, образующихся при термоллизе объемного ПМА. При уменьшении содержания молибдена до 5 % проявляются лишь следы подобных спектров. Каких-либо особенностей, указывающих на стабилизацию Мо в каналах цеолита, не наблюдается (ДСТС от Al нет). Согласно данным ЭСДО, в прокаленных на воздухе Мо/ZSM-5 образцах ионы Mo^{6+} находятся в октаэдрической координации.

Активность приготовленных катализаторов характеризовали конверсией метана в бензол в реакции дегидроароматизации метана, проводимой в проточной установке при скорости подачи метана 13,5 мл/мин, температуре 720 °С и объеме катализатора 1 см³.

Показана взаимосвязь физико-химических свойств Мо/ZSM катализаторов, регулируемых условиями синтеза, и их активности в реакции дегидроароматизации метана.

Авторы благодарят к.х.н. Керженцева М.А., к.х.н. Ушакова В.А., д.х.н. Ануфриенко В.Ф., Ларину Т.В. и Васенина Н.Т. за помощь в работе.

Литература

1. Y. Xu, L. Lin // Appl. Catal. A: General 188 (1999) 53.
2. E.V. Matus, L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov and V.V. Kuznetsov // Chemistry for Sustainable Development. 2003. V.11.P.167-171.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО MgO: МЕТОДЫ СИНТЕЗА СИСТЕМ VO_x/MgO ДЛЯ
РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

Мишаков И.В., Чесноков В.В., Володин А.М., Буянов Р.А., Klabunde K.J.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Kansas State University, Manhattan, KS, USA*

E-mail: mishakov@catalysis.nsk.su

Ультрадисперсные оксиды металлов, получаемые по золь-гель технологии, уже больше десятилетия привлекают внимание многих исследователей как эффективные сорбенты для токсичных соединений и отходов. В частности, подробно изучены свойства высокодисперсного оксида магния MgO-AP (*Autoclave Prepared*) в ряде процессов деструктивной сорбции различных газов (NO₂, SO₂, HCl), фреонов, а также хлор- и фосфорорганических соединений. В большинстве реакций ультрадисперсный MgO демонстрировал высокую реакционную способность, что объясняется повышенной концентрацией координационно-ненасыщенных атомов на поверхности наночастиц аэрогельного оксида магния. Следует отметить, что во всех упомянутых процессах высокодисперсный MgO использовался не в качестве катализатора, а как стехиометрический реагент для химических реакций, в результате которых оксид магния необратимо превращается в соответствующий гидроксид или галогенид. В этой связи возникает интерес к таким системам, с точки зрения их использования в синтезе новых катализаторов для разнообразных химических процессов.

В настоящее время хорошо известна и отлажена методика синтеза аэрогельного оксида магния, включающая стадии приготовления и гидролиза алкоголята магния с образованием геля, автоклавной сушки геля в сверхкритических условиях и вакуумной прокалки полученного Mg(OH)₂-AP. В результате удается синтезировать образцы оксида магния с $S_{уд} = 500-750 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером кристаллитов в интервале 4-6 нм.

В данной работе мы синтезировали на основе MgO-AP серию катализаторов состава VO_x/MgO (2-12 мас. % ванадия). Для синтеза катализаторов были использованы три различных методики:

1. Метод «сухого» нанесения соли NH₄VO₃ на MgO-AP (650 м²/г)
2. Пропитка MgO-AP в растворе ацетилацетоната ванадия в толуоле

УДП-35

3. Приготовление золь-гель методом (добавление $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ в раствор $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ непосредственно перед стадией гидролиза)

Метод 1 давал наибольший выигрыш в удельной поверхности – ее величина снижалась лишь на 50-150 $\text{м}^2/\text{г}$, тогда как для образцов, приготовленных пропиткой (способ 2), $S_{\text{уд}}$ не поднималась выше значений 150-170 $\text{м}^2/\text{г}$. При получении катализатора способом 3 на стадии приготовления гидроксида (после автоклавной сушки) площадь поверхности образцов составляла 1000-1300 $\text{м}^2/\text{г}$, однако после прокали в вакууме, а затем на воздухе (600 °С), $S_{\text{уд}}$ снижалась до 250-340 $\text{м}^2/\text{г}$. Установлено, что на окончательную величину $S_{\text{уд}}$ образцов, синтезируемых по методу 3, более всего влияет стадия прокали гидроксида в вакууме.

Полученные катализаторы были затем испытаны в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии паров молекулярного иода. Реакция осуществлялась в проточном кварцевом реакторе, температура реакции - 400-600 °С, состав реакционной смеси: 90 % He + 5 % O_2 + 5 % C_3H_8 + 0.1-0.25 % I_2 . Результаты испытаний показали, что лучшими катализаторами с точки зрения активности и селективности по C_3H_6 оказались образцы, приготовленные способом 3. Селективность по пропилену для катализаторов $(\text{VO}_x/\text{MgO})\text{-AP}$ при $T = 400\text{-}450$ °С приближалась к 100 %; оптимальная концентрация ванадия в образце: 5-10 мас. % (в пересчете на металл V). Длительные эксперименты показали, что AP-катализаторы стабильны при 400-450 °С, однако с повышением температуры до 550-600 °С их активность начинает заметно снижаться с течением времени.

Предлагаемая ультрадисперсная система может рассматриваться как базовая для синтеза разнообразных адсорбентов и катализаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF № RC 1-2340-N0-02, гранта № НШ-2120.2003.3 Минпромнауки России и гранта № 8.17 по программе Президиума РАН.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СТМ И РФЭС ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ
ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА МОДЕЛЬНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ И
ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

Нартова А.В.^{1,2}, Сотенко М.В.², Лопонов К.Н.², Квон Р.И.¹, Бухтияров В.И.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: nartova@catalysis.nsk.su

Установление причин спекания частиц активного компонента нанесенных катализаторов и поиск путей их стабилизации является необходимым условием для решения проблемы дезактивации катализаторов. Применение метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяет визуализировать морфологические и структурные изменения, происходящие на поверхности катализаторов в процессе их приготовления и в результате разного рода воздействий, приводящих к деградации каталитических свойств.

На специальном образе приготовленных модельных носителей в виде сверхтонких (0.5 – 5 нм) пленок оксида алюминия на поверхности FeCrAl сплава и оксида молибдена на монокристалле Mo(100) были получены образцы серебряных и платиновых катализаторов с различной концентрацией активного компонента.

Для исследования термической стабильности приготовленных серебряных катализаторов был проведен прогрев образцов в вакууме до температур 570 К-670 К. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), при этом происходит спекание частиц серебра (интенсивность линий серебра падает, а сигнал Al2p растет), однако, форма и положение пика Ag3d не изменяется. Сравнение размерного распределения частиц активного компонента до и после термической обработки показало, что укрупнение (спекание) частиц серебра на поверхности оксидного носителя, вероятно, происходит как по механизму “Ostwald ripening”, так и по механизму поверхностной диффузии частиц, причем основной вклад в массоперенос серебра по второму механизму вносят сверхмалые (<2 нм) частицы.

В ходе нанесения платины на оксидную пленку MoOx /Mo(100) происходит частичное восстановление Mo(VI) до Mo(V), а положение линии Pt4f (BE=72.2 эВ)

УДП-36

заметно отличается от значения, характерного для массивной металлической платины ($BE=71.2$ эВ). По данным РФЭС и СТМ, средний размер частиц платины составляет 1 – 2 нм. Уже при комнатной температуре обработка в кислороде приводит к полному окислению молибдена в промежуточных степенях окисления до Mo(VI), однако состояние платины при этом не изменяется. При прогреве в вакууме при 470 К – 570 К наблюдается постепенное снижение энергии связи Pt4f до 71.6 эВ и заметное падение интенсивности сигнала платины, что однозначно свидетельствует о спекании частиц металла.

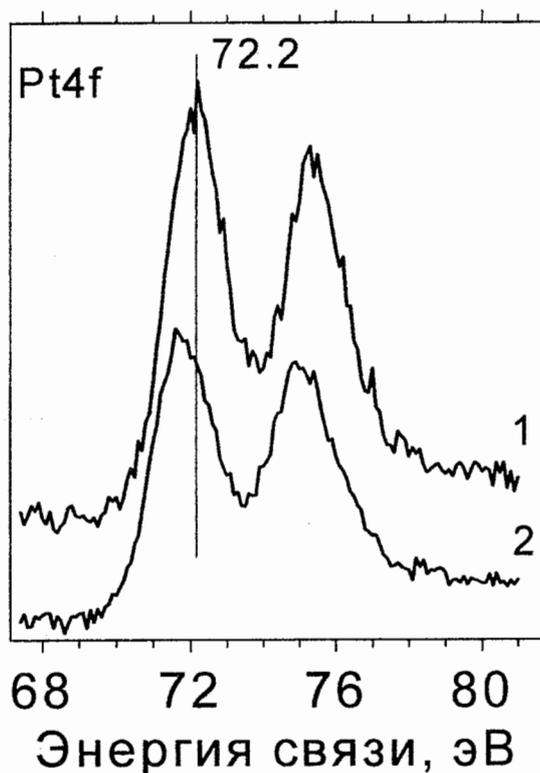


Рис. 1. РФЭС спектры Pt4f после напыления (1) и прогрева до 670 К (2)

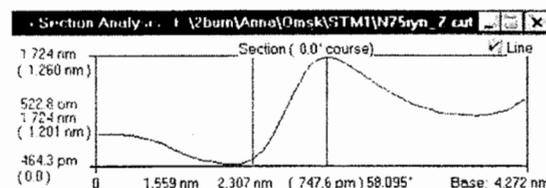


Рис. 2. Трехмерное СТМ изображение частиц платины на MoO_x/Mo(100) и типичный профиль частицы Pt

Представленные результаты по исследованию термического спекания частиц серебра и платины будут использованы в дальнейшем для изучения процессов спекания металлических частиц при проведении каталитических реакций парциального окисления этилена (Ag/Al_2O_3) и метана (Pt/MoO_x).

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы Российскому фонду фундаментальных исследований (в рамках проекта 03-03-32297) и фонду CRDF (проекты RC1-2331-NO-02 и BRHE - NO-008-X1).

**МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
НОСИТЕЛЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА
ФИШЕРА-ТРОПША**

Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: chern@kge.msu.ru

Пористая структура носителя ($D_{\text{пор}}$, $S_{\text{уд}}$, $V_{\text{пор}}$) оказывает заметное влияние на величину размера частиц Co в катализаторах синтеза Фишера-Тропша. Для изучения влияния размера пор носителя на размер частиц металлического Co применен комплекс магнитных методов: температурно-программируемое восстановление (ТПВ), температурно-программируемое окисление (ТПО) с одновременной регистрацией намагниченности *in situ*, метод зависимости намагниченности от величины магнитного поля (метод полевых зависимостей).

В качестве носителей использованы силикагели марки "Cariact" Q-3, Q-6, Q-10 фирмы "Fujisilysia Chemical LTD", где 3, 6 и 10 – средний размер пор носителя в нм. Катализаторы готовили традиционным методом пропитки носителя раствором нитрата кобальта заданной концентрации.

Для прокаленных катализаторов 10% Co/Q на основании изотермических зависимостей процессов восстановления (интервал температур 300 °C – 500 °C) вычислены значения энергий $E_{\text{акт}}$. Наблюдался рост энергии активации с уменьшением размера пор силикагеля.

Показано, что при окислении катализаторов 10% Co/Q величина коэрцитивной силы H_c падает с уменьшением размера частицы металлического Co (Q-3 и Q-6), что характерно для однодоменных частиц (пороговый размер суперпарамагнитной частицы Co составляет 20 нм). Для катализатора 10% Co/Q-10 наблюдается рост H_c с уменьшением размера наночастицы Co, что, по-видимому, связано с присутствием в образце значительной доли многодоменных частиц.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БИНАРНЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДОВ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Романова Р.Г., Петрова Е.В., Ламберов А.А.¹

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*Казанский государственный университет, Казань*

E-mail: rrg@kstu.ru

Современные промышленные катализаторы представляют собой сложные системы, состоящие из нескольких компонентов. Бинарные алюмоциркониевые оксиды (АЦО) привлекают к себе внимание исследователей как перспективные гетерогенные катализаторы, а также как термостойкие носители и композиционные материалы. Основным недостатком подобных сложных катализаторов является их случайный выбор, результатом которого является плохая воспроизводимость структурных характеристик, и, как следствие, нестабильность каталитических характеристик. Применение мембранных технологий [1-2] с использованием в качестве реагентов-осадителей продуктов электродных реакций позволяет в широком интервале варьировать ряд свойств получаемых оксидных систем.

Целью настоящей работы было исследовать закономерности формирования бинарных алюмоциркониевых оксидов в мембранном электролизере. Образцы получали соосаждением по методике, описанной ранее [4]. Условия осаждения варьировали в диапазоне величин рН от 6 до 10 и интервале температур 303-353 К. Полученные экспериментальные результаты показали, что бинарные алюмоциркониевые оксиды, синтезированные при действии электрохимически генерированных протонов, отличаются более высоким содержанием воды в своем составе по сравнению с индивидуальными и сложными гидроксидами, полученными при химическом осаждении [3-5]. Методом ИК-спектроскопии изучены кислотно-основные свойства и гидроксильный покров поверхности АЦО. Показано, что формирование гидроксильного покрова и Льюисовских кислотных центров во многом определяется условиями синтеза. Сделано предположение, что отличия в ИК-спектрах бинарных и индивидуальных оксидов могут быть обусловлены образованием гетероядерных шпинельных структур. При формировании структуры АЦО в результате воздействия электрического поля возникает ряд неравновесных электроповерхностных

явлений, приводящих к изменению качественных характеристик бинарных оксидов. Образующиеся в реальных условиях полиядерные частицы определяют структуру и поверхностные свойства получаемых систем на основе малорастворимых гидроксидов.

Адсорбционно-структурным методом по данным низкотемпературной адсорбции азота была исследована пористая структура АЦО. Обработка результатов с использованием методов ВЕТ, ВЛН и Дубинина-Радушкевича позволила определить параметры пористой структуры соосажденных оксидных систем. Синтезированные АЦО характеризуются микропористой структурой с диаметром пор 10 \AA и мезопорами с максимумом распределения объемов пор по диаметрам, приходящимся на 38 \AA . Удельная поверхность составляет от 250 до $350 \text{ м}^2/\text{г}$ образца, объем микро и мезопор изменяется в пределах $0.2-0.4 \text{ см}^3/\text{г}$. Объем микропор рассчитанный по методу Дубинина-Радушкевича зависит от условий соосаждения и лежит в интервале $0.13-0.16 \text{ см}^3/\text{г}$.

Результаты исследований показали, что АЦО, осажденные в анодной камере электролизера, существенно отличаются от полученных по традиционным технологиям индивидуальных оксидов алюминия и циркония как по фазовому составу и пористой структуре, так и по распределению кислотно-основных центров на поверхности. Предложенный способ получения бинарных алюмоциркониевых оксидов электрохимически генерированными реагентами позволяет варьировать в широком диапазоне состав, кислотно-основные свойства поверхности, а также пористую структуру полученных систем.

Литература

1. Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. //Кинетика и катализ, 1999. Т.40, №3. С.472-479.
2. Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. //ЖПХ. 1999 - Т.72.- № 8 - С.1310-1314.
3. Романова Р.Г., Петрова Е.В., Ламберов А.А., Сопин В.Ф. //Вестник Каз.гос.технол. ун-та. 2002. №1-2. С.306-314.
4. Р.Г. Романова, А.А. Ламберов, Е.В. Петрова //Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 10.- с.1642-1647
5. Р.Г. Романова, Е.В. Петрова. // Вестник Каз.гос.технол. ун-та. 2003. №1. С.295-303.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32857)

**ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ
ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ**

Руднев В.С., Кондриков Н.Б.¹, Васильева М.С.¹, Яровая Т.П., Тырина Л.М.,
Курявый В.Г., Рожков А.В.¹

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

¹*Дальневосточный государственный университет, Владивосток*

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru, kondr@chem.dvgu.ru

Плазменно-электролитическое осаждение (ПЭО) слоев на поверхности вентильных металлов (Ti, Al, Nb, Ta, Zr, Mg и др.) обычно применяется для формирования защитных, износостойких и термостабильных покрытий. Однако, возможность регулирования процесса, внедрение компонентов электролита в оксидные слои металлов подложек представляет определенный интерес для катализа, поскольку при этом формируются оксидные системы – простые и смешанные оксиды, шпинели, а также фосфаты, бораты двух-трех валентных металлов, ванадия, вольфрама и другие соединения. К достоинствам метода относятся: возможность формирования в одну стадию носителя и каталитически активного слоя; сравнительная простота технологии; управление фазовым и химическим составом поверхностных слоев за счет режимов ПЭО и составов электролитов; нанесение покрытий на изделия сложной формы и достаточно простая регенерация поверхностных оксидных слоев. Недостатками метода являются ограничения по набору подложек, пока это только вентильные металлы. При этом следует заметить, что именно оксиды Al, Ti, Zr являются наиболее распространенными носителями в катализе.

В результате совместных работ ИХ ДВО РАН и ДВГУ, сформированы оксидные структуры с потенциальными каталитическими свойствами на подложках из Al и Ti и их сплавов (табл.). Исследованы каталитические свойства некоторых композиций, в основном, на основе диоксида титана, модифицированного Mn, Ni, Cu в модельной реакции конверсии $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$. При модифицировании марганцем фазовый состав покрытий включает оксиды Ti в модификации рутил, а также смешанные оксиды Mn – Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Степень внедрения Mn в покрытия регулируется режимом ПЭО и составом электролита и может варьироваться в достаточно широких пределах (до 40 ат%).

Каталитическая активность сформированных композитных структур оценивалась в реакторе стационарного типа по изменению общего давления в системе и данным хроматографического анализа на CO и CO₂. Многократное циклирование при

температурах 20 – 400 °С не приводило к изменению фазового и элементного составов содержащих марганец каталитически активных покрытий. Каталитическая активность таких структур зависит от количества Mn в покрытии, морфологии поверхности пленки и других факторов.

В настоящее время каталитическая активность указанных и других систем подтверждена и исследуется в микрореакторе проточного типа на установке «ViCat-mg» производства ИК СО РАН.

Предварительные результаты свидетельствуют о том, что технология ПЭО перспективна для формирования покрытий с каталитическими свойствами, в том числе для обеспечения полноты сгорания топлив и очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Таблица. Содержание кристаллических фаз (ФС) и элементный состав (ЭС) ряда оксидных слоев, сформированных на сплавах титана и алюминия методом ПЭО

№	Сплав	ФС	ЭС, мас%	Тип системы
1	BT1-0	TiO ₂ (p)	Ti 61,0	носитель
2	AMr-5	γ - Al ₂ O ₃	Al 38,0	носитель
3	AMr-5	NiAl ₂ O ₄ AlPO ₄	Ni 22,3; P 19,7; Al 2,83; Mg 0,37;	каталитически активное покрытие + носитель
4	AMцM	Al(OH) ₃	Al 69,9; Y 1,3	-//-
5	BT1-0	TiO ₂ (p) TiO ₂ (a)	Ti 46,1; Y 6,8	-//-
6	AMцM	Al(OH) ₃	Al 47,0; Ni 1,7; Mn 0,9	-//-
7	BT1-0	NiO CuO	Ti 36,7; Ni 19,6; Mn 13,1	-//-
8	-//-	TiO ₂ (p) NiO, Ni	Ni 44,0; Ti 10,0	-//-
9	-//-	Mn ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄	Mn 49,8; Ti 2,3	-//-

Работа выполнена при частичной поддержке грантами «Новые материалы» № 02.02.055 и «Университеты России» № УР-05.01.018.

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ
ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС НЕОБРАТИМОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ СНП**

Савенков А.С., Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Роменский В.А.

Национальный технический университет "ХПИ", Харьков

E-mail: dnm@kpi.kharkov.ua

В процессе эксплуатации катализаторов СНП (серебро на пемзе) производства формальдегида происходит их обратимая и необратимая дезактивация. Первую связывают с зауглероживанием этих катализаторов, а вторую – со спеканием серебра. Однако в литературе нет данных о том, какие структурные или поверхностные изменения связаны с этими негативными явлениями. Поэтому трудно найти пути решения проблемы дезактивации катализаторов СНП. Большинство работ посвящено подбору модификаторов серебра с целью увеличения его исходной каталитической активности. Вопросам же изыскания путей снижения указанных видов дезактивации серебра практически не уделяется внимания. Авторами настоящего сообщения сделана попытка подойти к решению задачи, направленной на уменьшение дезактивации катализаторов СНП за счет спекания. В соответствии с [1] добавка никеля с массовой долей 0,1 ÷ 0,2 % к серебру значительно замедляет процесс его спекания. Однако, объяснение такому положительному влиянию модифицирующей добавки отсутствует. Очевидно, для ее выявления необходимо провести сравнение структурных изменений чисто серебряных катализаторов – с одной стороны, – и серебряных катализаторов, модифицированных никелем, – с другой. Для их определения проводили рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра ДРОН – 3. Результаты исследований сведены в таблице. Они указывают на то, что уменьшение размеров зерен модифицированного никелем серебра в процессе эксплуатации, по сравнению со свежеприготовленным катализатором СНП, происходит в меньшей степени. Одной из причин повышенной устойчивости серебряноникелевых катализаторов к спеканию может служить, на наш взгляд, величина модуля упругости никеля. Для более полного ответа на этот вопрос были приготовлены образцы катализаторов СНП, модифицированных металлами, модуль упругости которых либо приближался по своему значению к модулю упругости серебра (Cu, Pd), либо значительно превосходил его (Co). Эти данные также приведены в таблице. Они свидетельствуют, что имеет место определенная корреляция между значением модуля упругости модифицирующей добавки и изменением размеров зерен серебра, ответственных за процесс спекания.

Скорость дезактивации исследуемых образцов катализаторов за счет спекания рассчитывали по методике, изложенной в [2]. Причем, первые 100 часов катализаторы проработали в лабораторных условиях, остальные 2830 – в промышленных. При этом условия эксплуатации старались поддерживать идентичными: нагрузка по метанолу – 100 г/(см²·ч); мольное отношение O₂:CH₃OH – 0,38; температура – 923 К.

Таблица – Влияние величины модуля упругости модификаторов на параметры работы катализаторов СНП технологии формальдегида
(массовая доля модификатора – 0,15 %)

Серебро и металлы-модификаторы	Модуль упругости серебра и модификаторов, кг/мм ²	Размеры зерен серебра, нм, после работы катализатора СНП в течение, ч				Скорость дезактивации не модифицированного и модифицированного данным металлом катализаторов за счет спекания, кмоль/кг·ч
		25	50	100	2930	
Ag	7600	56,0	53,1	52,7	50,0	0,269
Cu	12175	55,0	52,8	49,5	39,0	0,270
Pd	12000	55,8	53,0	52,6	49,8	0,264
Ni	20000	53,9	50,9	48,4	48,2	0,267
Co	21414	53,0	50,8	48,0	47,9	0,266

Результаты проведенных исследований указывают на то, что для снижения скорости спекания катализаторов СНП целесообразно использовать в качестве модификаторов металлы с высоким значением модуля их упругости.

Литература

1. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 37. – 836с.
2. Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Кряжева М.В., Савенков А.С. Математическая модель дезактивации серебряных катализаторов окислительной конверсии метанола в формальдегид. // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”: Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001, № 23. – с.32-35.

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ
КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В
СИНТЕЗ-ГАЗ НА ОСНОВЕ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ,
ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ**

Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Аликина Г.М., Фролова Ю.В., Лукашевич А.И.,
Потапова Ю.В., Музыкантов В.С., Павлова С.Н., Сазонова Н.Н., Рогов В.А.,
Кривенцов В.В., Кочубей Д.И., Мороз Э.М., Зюзин Д.И., Паукштис Е.А., Бургина Е.Б.,
Трухан С.Н., Пинаева Л.Г., Иванова Ю.А., Зырянов В.В.¹, Ивановская М.И.²,
Фролова Е.В.², Неофитидес С.³, Кемниц Э.⁴

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Институт химии твердого тела СО РАН, Новосибирск*

²*Институт физико-химических проблем БГУ, Минск*

³*Институт химической технологии и высокотемпературных процессов, Патрас, Греция*

⁴*Институт химии Университета Гумбольда, Берлин, Германия*

E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

Разработка новых высокоэффективных процессов получения синтез-газа из углеводородного сырья, основанных на селективном каталитическом окислении или автотермическом риформинге углеводородного топлива в синтез-газ, равно как и катализаторов для них, является в настоящее время одной из важнейших задач как для базовой химической промышленности, водородной энергетики так и для автотранспорта. Наиболее высокопроизводительными являются процессы селективного окисления углеводородов кислородом или воздухом при миллисекундных временах контакта на блочных катализаторах. Перспективными являются также процессы в реакторах с кислородпроводящими мембранами, позволяющие сопрягать выделение кислорода из воздуха с окислением им природного газа в синтез-газ.

В данном сообщении обобщены подходы к созданию активных компонентов катализаторов для этих процессов на основе церийсодержащих сложных оксидов со структурой флюорита, промотированных металлами платиновой группы. Основная идея состояла в управлении прочностью связи, реакционной способностью и подвижностью кислорода сложных оксидов путем изменения природы и концентрации

вводимой добавки (катионов Zr, La, Sm, Pr, Gd), в то время как активация метана обеспечивалась промотированием платиной или рутением.

Высокодисперсные смешанные оксиды на основе диоксида церия, содержащие до 50 % ат. допирующего катиона, были синтезированы с использованием золь-гель метода, метода полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини) и механической активации. Платина или рутений (до 2 вес. %) наносились пропиткой из растворов соответствующих солей. Генезис структуры и поверхностных свойств образцов были охарактеризованы с помощью методов РФА, РРА и EXAFS на синхротронном излучении, электронной микроскопии высокого разрешения, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, спектроскопических методов (ИК, Раман, УФ-Вид), ВИМС, ИКС адсорбированных молекул-тестов (CO, O₂). Подвижность и реакционная способность кислорода были оценены с помощью изотопного обмена, термопрограммированного восстановления водородом и метаном, изотермического восстановления CO. Эти результаты были сопоставлены с каталитической активностью изученных систем в реакциях селективного окисления метана кислородом, его паровой и углекислотной конверсии как в термопрограммированном режиме, так и в изотермических условиях. Динамика процесса селективного окисления метана кислородом была изучена с использованием проточных установок с масс-спектрометрическим анализом реагентов и продуктов.

Для всех методов приготовления введение допирующего катиона приводит к разупорядочению структуры флюоритоподобного твердого раствора за счет генерирования анионных вакансий и их комплексов с допирующими катионами. Прослежено влияние размера, заряда и концентрации допирующего катиона на особенности реальной структуры этих систем, включая распределение анионных вакансий по координационным сферам допирующих катионов и катионов церия, а также плотность доменных границ. Показано, что плотность поверхностных Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров, равно как и подвижность кислорода, коррелируют с концентрацией изолированных анионных вакансий в решетке, проходя через максимум, в зависимости от концентрации добавки. Обнаружена сегрегация допирующих катионов на поверхности, что отражается также в немонотонном изменении прочности связи Ce-O вследствие реконструкции поверхности. Сильное взаимодействие платины и рутения с поверхностью, приводящее к их стабилизации в оксидных формах, коррелирует с плотностью кислотных центров носителя. Нанесение платиноидов слабо влияет на скорость изотопного обмена

УДП-41

кислорода, в то же время существенно увеличивая количество обменнспособного кислорода. Эффективная активация метана на нанесенных частицах платиноидов резко повышает скорость образования синтез-газа и смещает процесс в область низких температур. Скорости образования синтез-газа сопоставимы для образцов, промотированных платиной или рутением, однако, при глубоком восстановлении последние образцы демонстрируют более высокую скорость разложения метана с выделением водорода.

Первичная селективность образования синтез-газа в реакциях селективного окисления метана в синтез-газ молекулярным кислородом или кислородом решетки сложных оксидных систем, его углекислотной и паровой конверсии сильно зависит от свойств поверхности носителя, определяемых природой и содержанием допирующего катиона, повышаясь при снижении плотности кислотных центров поверхности. В реакциях селективного окисления наименьшую скорость и селективность образования синтез-газа показывают образцы на основе оксида церия, допированного празеодимом, вследствие высокой окислительной способности данного катиона. Наибольшей активностью в реакциях углекислотной и паровой конверсии обладают промотированные рутением образцы на основе церий-циркониевого оксидного твердого раствора, допированного основным катионом –лантаном.

Оптимизация составов активных компонентов позволила разработать блочные катализаторы для процессов селективного окисления углеводородов, в том числе жидкого топлива, в синтез-газ в автотермическом режиме при миллисекундных временах контакта, позволяющие обеспечить равновесные выходы синтез-газа и стабильную работу без зауглероживания. Эти же катализаторы высокоэффективны и в реакциях паровой и углекислотной конверсии метана даже в его стехиометрических смесях с водой или CO_2 , обеспечивая при температурах до $800\text{ }^\circ\text{C}$ и нагрузках до 100 тыс. обратных часов равновесные конверсии метана в синтез-газ.

Данные исследования частично поддерживались проектами ИНТАС-01-2162, МНТЦ 2529 и Интеграционными проектами 39 и 110 СО РАН.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Саурамбаева Л.И., Ивановская Ф.А., Сембаев Д.Х.

Институт химических наук МОН РК, Алматы

E-mail: saurambaeva@mail.ru, dauren.sb@mail.ru

Взаимное влияние компонентов оксиднованадиевых катализаторов, модифицированных оксидами титана, олова, молибдена, циркония и алюминия, играет важную роль в формировании эффективных катализаторов окисления и окислительного аммонолиза органических соединений.

Показано, что основная причина низкой активности и селективности стационарных ванадиево-титановых катализаторов, для приготовления которых используется TiO_2 (анатаз), связана с выводом V_2O_5 из оксидной системы, вследствие его восстановления до VO_2 и образования последним с TiO_2 (рутил) твердых растворов замещения VO_2 - TiO_2 переменного состава, обладающих чрезвычайно высокой устойчивостью в условиях парофазного окисления и окислительного аммонолиза. По этой причине, независимо от взятого для приготовления количества оксида ванадия (V), в стационарном катализаторе его остается 2-5 %, и это вызывает снижение первоначальной активности и селективности катализатора.

Установлено, что превращение V_2O_5 в VO_2 происходит не только в результате окислительного превращения органического соединения на катализаторе, но и под влиянием анатазной модификации TiO_2 , которая ускоряет термическую диссоциацию оксида ванадия (V). Одновременно с этим под воздействием V_2O_5 имеет место полиморфное превращение анатаза в рутил, скорость которого зависит от температуры.

Выявлено влияние оксидов Sn, Mo, Cr, Zr и Al на химический и фазовый состав оксидных ванадиево-титановых катализаторов, содержащих TiO_2 анатаз, при введении добавок этих оксидов в систему V-Ti-O путем смешения, нанесения или пропитки и варьировании их количества. Это дало возможность направленно воздействовать на формирование эффективного многокомпонентного катализатора окислительного аммонолиза алкилпиридинов в соответствующие нитрилы пиридинкарбоновых кислот.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ H_2PdCl_4 УГЛЕРОДНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Симонов П.А., Романенко А.В., Лихолобов В.А.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: spa@catalysis.nsk.su

Большинство традиционных методик синтеза катализаторов Pd/C состоит в сорбции предшественников металла углеродным носителем (УН) из солянокислых растворов $PdCl_2$, которые затем переводят в металлическое состояние или нагревая сухие образцы в H_2 , или действуя растворами $NaCOOH$ (H_2CO) в щелочной среде. При этом свойства активного компонента (дисперсность, распределение по зерну УН) в конечном катализаторе во многом определяются процессами, протекающими в начальный момент, при контакте суспензии УН с H_2PdCl_4 , поэтому условия его осуществления представляют собой самый большой технологический секрет [1]. Ранее многими авторами предпринимались попытки изучения этих процессов, однако нам удалось во многом уточнить их и объединить в рамках *электрохимического* механизма адсорбции H_2PdCl_4 .

Согласно этому механизму, при контакте растворов H_2PdCl_4 с поверхностью УН протекают два *конкурирующих* процесса: восстановление анионных комплексов Pd^{II} ($[PdCl_4]^{2-}$, $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$), приводящее к образованию довольно грубых частиц металла и сопровождающееся соадсорбцией ионов Cl^- вблизи них, например



(где C^{\oplus} – положительно заряженная “дырка”, появившаяся в момент восстановления Pd^{II} из-за потери электрона поверхностью углеродной матрицы), и образование π -комплексов $PdCl_2$ с поверхностными фрагментами углеродного каркаса, которые можно рассматривать как макролиганды, содержащие кратные C–C связи



(В результате сушки образцов π -комплексы $PdCl_2$ могут разрушаться с образованием кластеров $PdCl_2$ размером 1.5-2 нм, а также восстанавливаться до металла).

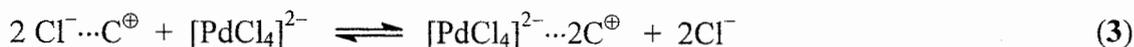
В целом, для процесса адсорбции H_2PdCl_4 характерны следующие черты:

– реакция (1) протекает снаружи зёрен угля (даже если они не крупнее 0.2 мм), в то время как реакция (2) затрагивает всю его поверхность;

– окисления поверхности УН с образованием кислородсодержащих групп или газообразных окислов *не происходит*, а из растворов сорбируются ионы Cl^- в количествах, эквивалентных количеству электронов, потраченных углем на восстановление металла;

– каково бы ни было соотношение между скоростями реакций (1) и (2), концентрация ионов водорода в растворе остаётся практически неизменной, а брутто-отношение Cl/Pd в адсорбированных продуктах взаимодействия H_2PdCl_4 с углем близко к двум.

Увеличение концентрации хемосорбированного хлора, обусловленное восстановлением Pd^{II} (1) или других окислителей, делает возможным ионный обмен, например:



На глубину протекания процессов (1) и (2) влияют многочисленные факторы: с одной стороны, – химическая природа поверхности УН, его текстурные характеристики и гранулометрия, а с другой, – условия нанесения и состав растворов H_2PdCl_4 и *атмосферы*. Эффекты указанных факторов находят всестороннее объяснение в рамках электрохимической теории адсорбции ионов электролитов А.Н. Фрумкина.

Таким образом, происхождение частиц металла в катализаторах Pd/C может быть двояким. Некоторые из этих частиц образуются уже на начальной стадии синтеза Pd/C в результате восстановления ионов Pd^{II} углем (1). Остальные (“вторичный” Pd) возникают только на заключительной стадии из π -комплексов (2) или кластеров PdCl_2 , а также из комплексных анионов Pd^{II} (3). Дисперсность частиц палладия и характер их распределения по зерну УН определяется природой их адсорбированных предшественников (рис. 1). Одной из причин понижения дисперсности нанесенного металла, особенно при его содержании <2% (вес.), является образование значительных количеств “первичного” Pd . Результаты наших исследований позволяют сформулировать требования к физико-химическим свойствам используемых УН и определить условия нанесения соединений палладия на поверхность УН с целью устранения указанного негативного эффекта.

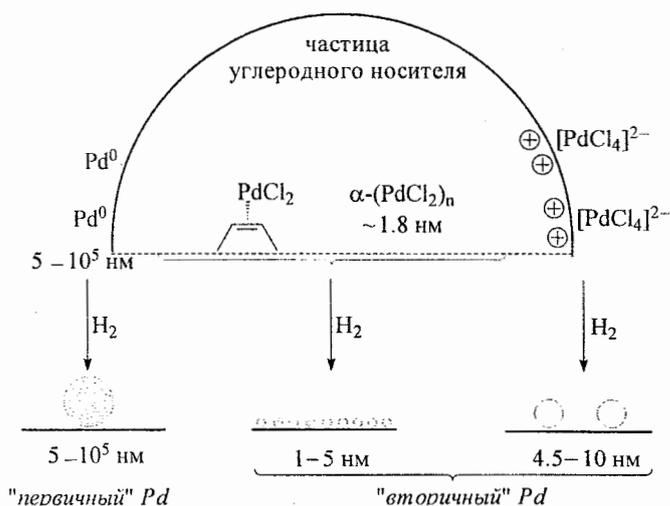


Рис. 1. Дисперсность частиц металлического Pd и характер их распределения по зерну УН в зависимости от природы их предшественников, адсорбированных на поверхности УН из растворов H_2PdCl_4 . (Восстановление в H_2 при 250°C , 1-3 ч).

1. Н. Takizawa, *Kagaku to Kogyo* **52**, 128 (1978)

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА БЕТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Скорникова С.А., Белоногова Л.Н., Посохова О.М.¹, Целютина М.И.¹,Резниченко И.Д.¹, Шмидт Ф.К.*Иркутский государственный университет, Иркутск*¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск*E-mail: zeolite@mail.ru*

В последние годы проявляется большой практический интерес к синтезу, физико-химическим и каталитическим свойствам широкопористых высококремнистых цеолитов типа бета (BEA). Обладая трехмерной системой каналов, образованных двенадцатичленными кольцами и изменяемым составом каркаса, эти цеолиты суммируют основные преимущества таких промышленно важных цеолитов, как Y и ZSM. Это дает основания предполагать, что цеолиты бета окажутся весьма полезными в селективном превращении больших молекул.

На Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза освоено производство цеолита BEA [1]. Цеолит BEA получают гидротермальной кристаллизацией реакционной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RX}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$). Характеристика промышленных партий цеолита BEA представлена в таблице.

Таблица. Характеристика промышленных партий цеолита BEA

№	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{TEA}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	Условия синтеза		$S_{\text{уд}}$ м ² /г	Степень кристал.%
					t, °C	τ, час		
1	30	0.33	0.103	21.87	140	160	710	100
2	30	0.33	0.103	17.33	140	145	700	100
3	30	0.27	0.103	17.33	145	168	670	97
4*	35	0.33	0.103	23.67	140	150	620	92

*цеолит BEA данной промышленной партии получен с использованием маточного раствора после синтеза промышленной партии 2.

Изучено влияние источника Si (кремнезоль, силикагель, жидкое стекло) и Al на процесс кристаллизации и свойства полученного цеолита BEA.

Литература

1. Патент РФ № 2151101 (2000).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: smirnov@isuct.ru, tis@isict.ru

Существующие методы приготовления медьсодержащих катализаторов для таких процессов, как конверсия СО, синтез метанола, очистка газов и др., характеризуются сложной многостадийной схемой основного производства, а также не менее сложной технологией самого сырья и полупродуктов, используемых для приготовления катализаторов. Совершенствование существующих технологий получения катализаторов связано с разработкой новых подходов в их приготовлении и поиске доступных и дешевых источников сырья. Применение механохимических методов в традиционной технологии приготовления катализаторов приводило лишь к усложнению производства, повышению стадийности и, как результат, к понижению воспроизводимости качества продукта.

Метод механохимического синтеза (МХС) в активных газовых средах позволяет использовать в качестве сырья металлы, сократить стадийность производства и повысить его экологичность за счет снижения количества используемой воды. Применение активных газовых сред при МХС позволяет получить катализатор непосредственно из металлической меди и оксидов алюминия, цинка, магния, кальция без использования солей этих металлов.

Целью работы является изучение энергетических параметров МХС и выбора состава реакционной газовой среды для синтеза оксидного катализатора конверсии монооксида углерода водяным паром, а также выбор исходных реагентов, обеспечивающих наиболее полное взаимодействие между веществами с образованием каталитически активного оксидного твердого раствора.

Проведен МХС двойных и тройных каталитических систем в мельницах с различной энергонапряженностью (планетарной, вибрационной, шаровой). В качестве активной среды использовали газовые смеси на основе аммиака, углекислого газа, водяного пара и кислорода воздуха. На основании данных об изменении энтальпии показано, что в процессе МХС подводимая механическая энергия расходуется на достаточно широкий ряд физико-химических процессов, таких как измельчение, образование дефектов кристаллической структуры, нагрев, разрушение кристаллов (аморфизация), фазовые и химические превращения. Характер распределения подводимой механической энергии определен на основании дериватографического,

УДП-45

рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) анализов и калориметрических измерений. Энтальпию рассчитывали по экспериментальным данным о теплотах растворения катализаторов. Теплоту растворения образцов в 10 %-ной серной кислоте определяли на калориметре [1].

Наиболее существенного повышения скорости химического взаимодействия удавалось достигать в условиях, близких к точке конденсации компонентов из газовой среды. Из этого следует, что механохимическое взаимодействие наиболее эффективно происходит между адсорбционно-конденсационным слоем и поверхностью твердого тела. Методами РФА, ДТА и ИК-спектроскопии установлено, что в ходе механической активации Cu и ZnO при взаимодействии с газовой фазой, образуется продукт, содержащий определенное количество хорошо окристаллизованной фазы $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$ и аморфной фазы, состоящей из двойных гидрокарбонатных солей меди и цинка.

При последующей термообработке (350°C) аммиакаты разлагаются с образованием оксидов меди и цинка с размером кристаллитов 500-1200 Å. При этом образование оксидного твердого раствора не происходило. Катализаторы, полученные на основе аммиакатов, обладают низкой каталитической активностью. Для получения катализаторов с высоким содержанием оксидного твердого раствора выбраны условия механохимического синтеза (температурный режим, состав газовой среды и энергонапряженность).

На основании проведенных исследований установлены режимы получения гидрокарбонатов и аммиакатов меди и цинка, а также изучены процессы гидратации и карбонизации оксидов кальция, алюминия и магния. Полученные результаты позволили рекомендовать режим МХС в активной газовой среде с заданным распределением активного компонента в структуре оксидного твердого раствора.

Методом прямого механохимического синтеза без участия жидкой фазы в паровоздушно-аммиачно-углекислотной газовой среде получены медьсодержащие катализаторы из металлической меди и оксидов цинка и алюминия, обладающие высокой селективностью и активностью в реакции конверсии монооксида углерода(II) водяным паром.

Литература

1. Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.В. Артамонов, А.П. Ильин Термодинамические и каталитические свойства твердых растворов оксидов меди и цинка //ЖПХ. 1995. Т.68.Вып. 5. С. 785-788.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ЗОЛОТА В НАНЕСЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Смоленцева Е.В., Богданчикова Н.Е.¹, Пестряков А.Н., Гурин В.С.², Авалос М.¹,
Тузовская И.В., Симаков А.В.¹, Одегова Г.В.³, Фариас М.¹

Томский политехнический университет, Томск

¹*ССМС-UNAM, Ensenada, B.C., Mexico*

²*Физико-химический исследовательский институт, Минск*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: Lena-smol@yandex.ru

В последние несколько лет было показано, что золото, нанесенное на различные оксиды, такие как TiO_2 , Co_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , MgO , а также цеолиты может проявлять высокую каталитическую активность в окислении CO даже при комнатной температуре [1]. Отметим, что каталитическая активность катализаторов на основе золота максимальна при среднем размере частиц золота меньше 5 нм. Добавки оксидов металлов к золоту, нанесенному на различные типы носителей, изменяют его свойства. Так, в [2] обнаружено, что каталитическая активность, средний размер частиц золота и их стабильность зависят от природы добавки.

Цеолит является перспективной матрицей для стабилизации малых золотых частиц в его порах, так как размер частиц золота может быть ограничен размером пор цеолита. Эта работа посвящена приготовлению комплексных золотых катализаторов, полученных введением золота и неорганических добавок (NiO , CuO , Fe_2O_3) в различные цеолиты.

Был приготовлен ряд образцов с использованием морденита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$) и Y-цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$). Модифицирующие добавки оксидов металлов наносили ионным обменом и пропиткой по влагоемкости из растворов соответствующих нитратов. После ионного обмена или пропитки образцы сушили 1 час при 60°C и прокаливали при 500°C на воздухе в течение 4 часов с целью разложения нитратов до оксидов. Золото было нанесено на полученные носители ионным обменом из раствора комплекса $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, который был приготовлен смешиванием HAuCl_4 и NH_4OH при pH 7 [3]. Полученные образцы были прокалены на воздухе в течение 1 часа при выбранной температуре в диапазоне $100\text{-}500^\circ\text{C}$.

Состояние введенных металлов исследовали методами спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ), рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (ЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В спектрах ЭСДО

наблюдаются спектральные проявления (рис. 1), которые в соответствии с [4] можно отнести к наличию в полученных катализаторах Au^{3+} катионов, Au_n^{m+} кластеров и локализованных на поверхности цеолита золотых частиц. Согласно данным РФА и ЭМ, добавки могут изменять дисперсность нанесенного золота. Взаимодействие золота и добавки проявляется и в том, что существенно уменьшается температура восстановления как золота, так и добавки. В тоже время, метод нанесения добавки мало влияет на характерную температуру восстановления золота.

Таким образом, варьируя метод приготовления, тип цеолита, его кислотность и тип модифицирующей добавки, можно изменять вклад различных состояний золота в катализаторах.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении эксперимента E. Flores, A. Díaz, I. Gradilla, F. Ruis, E. Aparisio, H. Tiznado, J. Peralta, M. Sainz, P. Casillas. Работа проводилась при поддержке проектов по международному сотрудничеству (грант CONACYT No31366-U и PAPIIT-UNAM IN 115800) Энсенада, Мексика.

Литература

1. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J Catal.* 144 (1993) 175.
2. B.E. Nieuwenhus, R.J.H. Grisel et. al. *Catalysis Today* 2001, 64, 69.
3. L.H. Skibsted, J. Bjerrum, *Acta Chim Scand.* A28 (1974) 740.
4. N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, et al., *Matr. Sci and Eng.*, A276 (2000) 236.

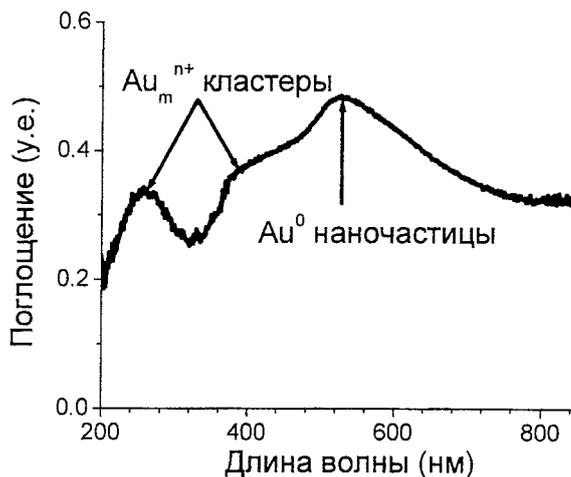


Рис.1. Оптический спектр. $AuCuNH_4^+$ -морденита, полученного методом пропитки с прокалкой при 300 °С.

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ –
ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Собянин В.А., Корнев С.В.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

E-mail: sobyanin@catalysis.nsk.su

Соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, или, иначе говоря, двойные комплексные соли переходных металлов, являются одними из перспективных и удобных предшественников полиметаллических систем. Это обстоятельство обусловлено следующими причинами:

- металлы-комплексобразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при их разложении твердые растворы и интерметаллиды, в том числе и в метастабильных состояниях;
- стехиометрия комплекса-предшественника строго задает состав образующейся полиметаллической фазы;
- синтез двойных комплексных солей можно проводить непосредственно на поверхности носителя, и при их разложении получать нанесенные полиметаллические системы.

Синтез полиметаллических нанесенных систем с использованием двойных комплексных солей можно проводить двумя способами: осаждением из водного раствора, полученного в ходе последовательной пропитки носителя водными растворами, содержащими катионные и анионные комплексные соли; пропиткой носителя органическим раствором, содержащим двойные комплексные соли в готовом виде.

Подходы современной химии комплексных соединений, по существу, позволяют синтезировать чрезвычайно широкий круг двойных комплексных солей переходных металлов и тем самым открывают серьезные возможности применения таких солей для приготовления нанесенных биметаллических катализаторов.

В этом докладе будут рассмотрены возможности получения нанесенных биметаллических катализаторов, содержащих благородные (Pt, Pd, Ru) и переходные (Co, Cr, Re) металлы, путем синтеза двойных комплексных солей на различных носителях и их последующего разложения в восстановительной или инертной атмосфере.

**КОМПОЗИЦИЯ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – МОНТМОРИЛЛОНИТ:
ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗАЦИИ И ТИПА ИСХОДНОГО ГИДРОКСИДА
АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА**

Сорокина Т.П., Доронин В.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Алексенко С.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: doronin@incat.okno.ru

В работе [1] нами подробно исследованы структурные и прочностные свойства композиции пересаженный гидроксид алюминия – монтмориллонит. В данной работе обобщены данные по влиянию химической природы источника оксида алюминия и пептизации композиций в системе оксид алюминия – монтмориллонит.

Окись алюминия вводилась в суспензию кальциевой формы монтмориллонита в виде золя, пересаженного гидроксида алюминия или продукта термохимической активации глинозема.

По адсорбции азота исследованы характеристики поровой структуры композиций, состоящих из источника оксида алюминия и кальциевой формы монтмориллонита.

При использовании в качестве источника оксида алюминия пересаженного гидроксида алюминия были синтезированы образцы носителя, различающиеся содержанием бентонитовой глины в композиции. Композиции глина – источник оксида алюминия подвергались пептизации азотной кислотой для увеличения прочности образцов.

Увеличение содержания глины в образце почти не приводит к уменьшению удельной поверхности образцов, несмотря на то, что поверхность исходной глины существенно меньше (около 60 м²/г), чем у оксида алюминия (около 200 м²/г). Сохранение высокой удельной поверхности образцов при увеличении содержания глины в композиции, очевидно, связано с применением пептизации композиций азотной кислотой. Объем пор композиций также не является аддитивной величиной от состава композиции, но закономерно уменьшается при увеличении содержания менее пористого компонента – монтмориллонита.

Интересно отметить, что объемы пор пептизированных композиций, определенные по низкотемпературной адсорбции азота и по влагоемкости фактически

совпадают, что говорит об отсутствии в данных образцах макропор, что нехарактерно для композиций, содержащих монтмориллонит.

Использование в качестве источника оксида алюминия золя позволяет создать более широкопористые носители, чем в случае использования переосажденного гидроксида алюминия. Для данной системы также нет аддитивности по удельной поверхности, исходя из поверхности отдельных компонентов.

Кроме того, в качестве источника оксида алюминия использовался продукт термохимической активации глинозема (АО “Катализатор”). Композиции подвергались пептизации азотной кислотой для увеличения прочности полученных экструдатов.

При использовании в качестве источника оксида алюминия продукта термохимической активации глинозема, в котором значительная доля оксида алюминия после гидратации (около 40 %) остается рентгеноаморфной и достаточно грубодисперсной, получающиеся образцы, в отличие от использования переосажденного гидроксида алюминия, характеризуются большим отличием в объемах пор по адсорбции азота и по влагоемкости. Значительная доля объема пор (до $0.27 \text{ см}^3/\text{г}$) в композиции, содержащей 20 % монтмориллонита, приходится на макропоры (более 50 нм.).

Таким образом, для пористой структуры образцов композиций оксид алюминия – монтмориллонит большое значение имеет химическая природа источника оксида алюминия и условия кислотной пептизации композиций. Получающиеся композитные носители характеризуются высокой прочностью на раздавливание, и позволяют в широком диапазоне варьировать пористую структуру носителей и катализаторов на их основе.

1. В.А. Дроздов, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин, Текстурно-прочностные свойства композиции оксид алюминия-монтмориллонит, Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. стр. 129-138.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИДРАРГИЛЛИТА В
ЦЕНТРОБЕЖНОМ ФЛАШ-РЕАКТОРЕ**

Танашев Ю.Ю., Иванова А.С., Исупова Л.А., Пахомов Н.А., Кулько Е.В., Харина И.В.,
Кругляков В.Ю., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Золотарский И.А., Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: tanashev@catalysis.nsk.su

Процесс быстрой термообработки гидроксида алюминия(III) – гидраргиллита – часто используется в химической технологии в качестве ключевой стадии приготовления активного оксида алюминия [1]. Важное значение, с точки зрения качества получаемого продукта, имеют скорость нагрева гидроксида, температура и время тепловой обработки, парциальное давление водяного пара, скорость охлаждения. При скоростях нагрева, намного превышающих 100 °/с, и времени обработки порядка нескольких секунд исходный гидраргиллит, обладающий низкой химической активностью, после частичной дегидратации переходит в рентгеноаморфное состояние, характеризующееся высокой реакционной способностью [2]. Известный способ термохимической активации (ТХА) [1], основанный на динамическом контакте исходного порошка с газообразным теплоносителем, не свободен от ряда недостатков, а именно: низкая эффективность использования тепловой энергии, неустойчивость температурного и динамического режима, загрязнение реагента продуктами сгорания топлива, невысокая скорость охлаждения/закалки. Ранее [3] нами было показано, что преодоление указанных недостатков возможно при использовании т.н. центробежного флэш-реактора (установка ЦЕФЛАР™) с простым принципом действия: дозированная непрерывная подача порошка на вращающийся теплоноситель (тарель); движение порошка по нагретой до температуры T_T тарели за счет центробежных сил, величина которых определяет время τ контакта; выброс продукта в полость охлаждения с одновременным отводом перегретого пара. Обработка гидраргиллита на установке ЦЕФЛАР™ в следующих условиях: скорость нагрева более 1000 °/с, $T_T = 400-600$ °С, $\tau \sim 1$ с приводит к образованию т.н. ЦТА-продукта (сокр. от «центробежная термо-активация»), являющегося аналогом продукта ТХА по следующим параметрам: удельная поверхность (до 300 м²/г при 300 °С), фазовый состав (преимущественно

состоит из рентгеноаморфной фазы), остаточное содержание воды (10-20 вес. %), температура дегидратации (около 150 °С).

С целью получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры на основе ЦТА-продукта было изучено влияние условий гидротермальной обработки и природы вводимого ПАВ на формирование указанного гидроксида. Установлены условия синтеза практически чистого псевдобемита, термическая обработка которого при 600 °С способствует формированию высокодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с параметром элементарной ячейки, близким к табличному. Показано, что такие характеристики оксида алюминия, как объем пор и распределение их по размерам, можно регулировать путем изменения природы вводимого ПАВ.

Определены условия получения практически чистого байерита путем регидратации ЦТА-продукта в мягких условиях при pH = 5-11 и температуре 15-35 °С. Показано, что увеличение щелочности и температуры раствора способствуют кристаллизации фазы байерита уже при малых (до 24 ч) временах регидратации. Показана возможность приготовления хорошо формуемых паст на основе получаемых байеритов различной степени окристаллизованности. Приготовленные из регидратированных ЦТА-продуктов гранулы имеют высокую прочность на раздавливание по образующей, высокую удельную поверхность, влагоемкость и бидисперсную или полидисперсную пористую структуру. Полученные данные показывают, что путем регулирования условий гидратации, состава формуемой пасты (природа электролита, введение оксида) и условий термообработки формованных гранул возможно широко варьировать фазовый состав, кислотные свойства поверхности, пористую структуру гранул, их физико-химические и каталитические свойства.

Показана принципиальная возможность получения сферического оксида алюминия методом окатывания порошков ЦТА-продуктов. Установлена связь между способностью к формованию методом окатывания и условиями терморазложения гидраргиллита на установке ЦЕФЛАР™.

Работа поддержана грантами Президиума СО РАН (интеграционный проект № 176), Министерства образования РФ (№ Т02-9.4-2119) и Программы «Ведущие научные школы» (№ НШ-1484.2003.3).

Литература

1. Б.П. Золотовский, Р.А. Буянов, Г.А. Бухтиярова и др. // Ж. прикл. химии, 1997, т.70, Вып.2, с. 299-305.
2. Р.А. Буянов, О.П. Криворучко, Б.П. Золотовский // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1986, №11, вып.4, с.39-44.
3. В.И. Пинаков, О.И. Стояновский, Ю.Ю. Танашев и др. // Катализ в промышленности, 2004, №1, Спец. вып., с. 55-60.

**ПРЯМОЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ ZSM ТИПА ЦЕОЛИТОВ КАК
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ**

Торосян Г.О., Бабаян С., Саргсян А.¹, Оганесян Д.²

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

¹*Ереванский государственный университет, Ереван*

²*Ереванский государственный университет архитектуры и строительства, Ереван*

E-mail: osee@seua.am

Настоящая работа посвящена развитию нового метода синтеза эффективных катализаторов на основе цеолитов для превращения метанола в ароматические соединения и в более легкие углеводороды. Осуществлено изучение новых методов синтеза высококремнистых цеолитов.

Синтез высококремнистых цеолитных структур

Для синтеза цеолитных катализаторов предлагается следующая схема.

Смесь источников двуокиси кремния, окиси алюминия, катионов щелочных металлов и органических растворителей подвергается гидротермальной обработке, фильтрации, сушке, обжигу, радиационной и термической модификации. Температурная область синтеза высококремнистых цеолитов очень широка: от 20 °С до 250 °С. Синтез может длиться от нескольких часов до несколько месяцев.

До применения синтезированных цеолитов требуется их предварительная активация и модификация. Эти процессы имеют цель улучшить сорбционные и каталитические свойства цеолитов.

Цеолиты этого семейства формируются из алюмосиликатов следующего состава:

$R^+/SiO_2=0.01-1.5$; $OH^-/SiO_2 = 0.01-1.5$; $H_2O/SiO_2=5-100$, $SiO_2 /Al_2O_3 =10-\infty$

R^+ - катионы тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и т.д.

Превращение метанола на синтезированных цеолитах

Превращение метанола на полученных нами цеолитах приводит к образованию гексаметилбензола почти с 70 % выходом [1, 2]. На другом типе цеолитов получается дурол /симметричный тетраметилбензол/ почти с

80 % выходом. Замена переходного металла меняет селективность синтеза полиметилбензолов.

Предлагаемый нами процесс не позволяет получить легкие олефиновые фракции с высоким выходом. Доля этих фракций - в пределах 15 %, хотя получение легких промежуточных углеводородов важно при дальнейшей оценке результатов реакции.

Для объяснения механизма конверсии метанола нами предполагается, что образование ароматического кольца имеет место после " α -расщепления" воды от метанола. К такому механизму мы склонны, потому что известно, что различие в селективности превращения метанола в углеводороды зависит от структурных особенностей цеолитов. Для формирования ароматического кольца с метильными заместителями важна корреляция между размером молекулы и молекулярной диффузионной способностью углеводородов от цеолитов [3]. Дурол и гексаметилбензол имеют приблизительно одинаковые критические диаметры (8,6 Å). Различие же образования в результате реакции в одних случаях гексаметилбензола, в других - дурола, на наш взгляд, зависит от коэффициентов удаления той или иной молекулы из пор цеолитов. В том случае, когда распространение более легкое, получается дурол, в более трудных условиях получается гексаметилбензол. Следовательно, когда удаление молекул от цеолитов медленнее, то имеет место полное метилирование бензольного кольца.

Полученные результаты совпадают с нашим мнением относительно важности корреляции между размером молекулы и ее диффузионной способностью на цеолитах. Более того, крезолы, имеющие меньший критический диаметр (8,3 Å), в этом процессе не образуются.

Полученные результаты совпадают также с литературными данными относительно получения большего количества ароматических углеводородов относительно простых и легких органических соединений при обработке метанола на других катализаторах.

Литература

1. G. Torosyan, H. Sargsyan, Kh. Harutiunyan, St. Babayan, V. Marukhyan – Selective synthesis of hexamethylbenzene from methanol over zeolite catalysts, IZC-13, July 8-13, Montpellier-France, Recent Research Reports, 28-R-04.
2. H.H. Sargsyan, R.A. Mnatsakanyan, Kh. Harutiunyan, S.G. Babayan, G.H. Torosyan, The selective conversion of methanol to polymethylbenzenes over the zeolites, YI IConference "Mechanisms of Catalytic Reactions" MCR-YI, October 1-5, 2002, n 37.
3. G.F. Froment, W.J.H. Dehertog, A.J. Marchi, Catalysis, 9, 1992, p.1.

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**

Третьяков В.Ф., Караева А.Р., Лapidус А.Л.¹

Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В последнее время большое внимание среди углеродных материалов уделяется высокопористым нанотрубкам и нановолокнам, образованными свернутыми графеновыми “листами”. К ним относится и волокнистый углерод (ВУ), образующийся на поверхности металлов VIII группы при разложении углеводородов или диспропорционировании СО.

Одним из реальных направлений использования ВУ и материалов, полученных на его основе, является производство сорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов. Использование ВУ в этом направлении зависит от его характеристик, которые варьируются в широком диапазоне и определяются как условиями синтеза, так и его последующей модификацией.

На основе систематического исследования условий модифицирования ВУ и физико-химических свойств полученного материала установлена особенность влияния порядка проведения модификации, включающая термическую и химическую обработку, на структурные и адсорбционные характеристики синтезированного углеродного материала.

Показано преимущество предварительной термообработки перед деметаллизацией, способствующее получению графитированного материала.

Наблюдаемые изменения сорбционных свойств исходного ВУ, в основном, обусловлены меняющимся соотношением графитоподобных и аморфных фрагментов структуры материала, аналогичных каталитической графитации углеродистых тел.

Установлено преимущество углеродных материалов, полученных в условиях высоких температур, перед другими способами получения углеродных материалов на основе ВУ. При этом образуются углеродные материалы с наибольшей адсорбционной способностью и наибольшей степенью графитации.

Динамику изменения характеристик углеродных материалов в зависимости от условий процессов химической и термической обработки адекватно описывает математическая модель, разработанная нами. В докладе, в качестве примера, приведены результаты расчетов для удельной адсорбционной поверхности. Влияние

условий обработки на изменение ее значений, в зависимости от последовательности процесса обработки, описывают полиномы (1) и (2).

$$\text{Термообработка-деметаллизация: } y_1^I = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_1 x_2 + b_3 x_1^2 + b_4 x_1^3 + b_5 x_1^4, \quad (1)$$

$$\text{Деметаллизация-термообработка: } y_2^{II} = b_0 + b_1 x_2 + b_2 x_1 + b_3 x_1^2 + b_4 x_1^3 + b_5 x_2^2, \quad (2)$$

где x_1 -температура процесса термообработки, °С;

x_2 -время термообработки, мин.;

$b_0 \div b_n$ -коэффициенты.

Поверхности функций отклика, иллюстрирующие влияние условий термообработки на изменение адсорбционной поверхности, представлены на рис. 1.

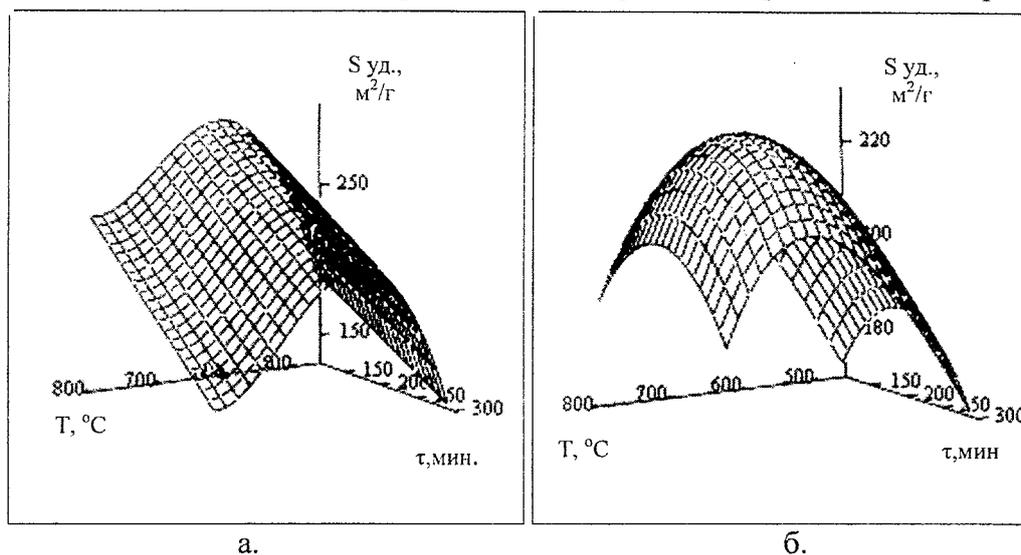


Рис. 1. Влияние условий термообработки на изменение поверхности углеродных материалов, полученных термообработкой-деметаллизацией (а) и деметаллизацией-термообработкой (б).

На основе полученных результатов предложена новая технология получения углеродных материалов с заданными свойствами.

Работа выполнялась в рамках программы Минобразования РФ «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма: 203 «Химия и химические продукты», код проекта 203.03.02.004.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА
ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ НА
ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ**

Ханова Е.А., Коробочкин В.В.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: hea@mail.ru

В настоящее время отечественная промышленность выпускает диоксид титана структуры анатаза и рутила с низкими значениями удельной поверхности, не превышающей 60 м²/г для анатазной модификации. Однако, производимый диоксид титана не удовлетворяет требованиям, предъявляемым современной промышленностью к сорбентам, катализаторам и их носителям.

С целью улучшения характеристик пористой структуры низкотемпературной модификации TiO₂ нами впервые был применен метод электрохимического синтеза с использованием переменного тока.

Таблица. Параметры пористой структуры продуктов электролиза титана, полученных при температуре 80 °С

Концентрация NaOH, % масс	Плотность тока, i , А/см ²	Температура термообработки, °С	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$d_{пор}$, Å
45,0	1,5	110	134,9	0,187	55,4
		600	44,0	0,162	142,9
		900	15,0	0,087	184,1
46,5	1,5	110	87,2	0,156	88,5
		600	29,1	0,148	198,8
		900	5,7	0,026	214,3
46,5	2,0	110	162,2	0,238	73,2
		600	44,3	0,159	131,4
		900	9,0	0,073	203,1
45	2,0	110	180,5	0,319	70,7
49,1			118,0	0,183	81,4

Исследования параметров пористой структуры продуктов электролиза проводили на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics и объемной вакуумной

статической автоматизированной установке «Sorptomatic-1900». В качестве газа для определения текстурных характеристик использовали азот, как общепринятый стандартный адсорбат.

Из таблицы видно, что все сухие образцы, независимо от параметров электролиза, имеют удельную поверхность от 112 до 180 м²/г и суммарный объем пор от 0,156 до 0,319 см³/г. Средний диаметр пор сухих образцов, полученных методом электросинтеза, в 2 – 2,5 раза больше, чем для продуктов гидролиза TiCl₄ с последующим осаждением гидратированного диоксида титана (ГДТ) раствором аммиака при pH = 8. Использование переменного тока и концентрированных растворов NaOH (45 – 49 % мас.) при электролизе способствует формированию более крупнопористой структуры продукта. Проведенные электронно-микроскопические исследования с помощью микроскопа ЭМ-125 показали, что образцы, высушенные при 110 °С, представляют собой агрегаты мелких частиц, различающиеся формой и размерами. Объемная упаковка представляет рыхлое, но прочное сооружение, которое незначительно подвергается сжатию при сушке. Оценка кажущегося диаметра частиц дает значения 30 – 40 Å.

На качество диоксида титана в значительной мере влияет температура термообработки. Как видно из таблицы, увеличение температуры прокаливания приводит к постепенному уменьшению удельной площади поверхности и симбатному изменению объема пор для всех образцов, независимо от параметров электролиза. Мы связываем это с последовательным протеканием различных процессов: дегидратация и превращение исходного аморфного ГДТ в кристаллический анатаз, переход анатаза в рутил и рекристаллизация. По данным РФА, при увеличении температуры растет содержание рутильной модификации в продукте TiO₂. Чередование процессов кристаллизации и растворения ГДТ на поверхности TiO₂ в более жестких условиях (высокая плотность тока) приводит, по нашему мнению, к формированию фазы с большей дисперсностью за счет снижения скорости роста зародышей. К сожалению, с помощью ЭМ исследований нам не удалось с достаточной степенью достоверности подтвердить эти рассуждения. Следует отметить, что термообработанный при 900 °С продукт электрохимического синтеза характеризуется меньшей абразивностью, чем рутил, полученный парофазным гидролизом сульфатных солей титана.

Результаты работы по получению диоксида титана электрохимическим способом на переменном токе использованы для разработки сорбента, применяемого для производства сорбционных генераторов технеция-99m.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИДРАТАЦИИ ПРОДУКТОВ ЦТА-ОБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Харина И.В., Исупова Л.А., Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Шмаков А.Н.,
Бургина Е.Б.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

Гидроксид алюминия применяется в качестве исходного сырья при приготовлении катализаторов, носителей, связующих, адсорбентов, наполнителей и многих других функциональных материалов. При этом, в зависимости от конечного назначения продуктов переработки, предъявляются конкретные требования к фазовому составу гидроксида и его морфологии. В настоящее время основным сырьем для производства носителей и катализаторов является либо переосажденная гидроокись (в основном, псевдобемит), либо продукты термической активации гидраргиллита и его последующей регидратации (обычно неоднородны).

Разработанный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН новый способ термической активации гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе (установка ЦЕФЛАР) открыл возможность разработки широкого ассортимента катализаторов и носителей на основе оксида алюминия с различными физико-химическими свойствами и новых безрастворных/безотходных технологических линий их получения.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей процесса регидратации ЦТА продуктов в мягких условиях (влияние температуры, времени, pH и др), изучение возможности использования образующихся гидроксидов для приготовления носителей и катализаторов на основе оксида алюминия, выявление специфики их физико-химических свойств, обусловленных условиями приготовления, а также сравнительные исследования продуктов ЦТА и ТХА обработки гидраргиллита в процессе их регидратации.

Термоактивацию технического гидраргиллита проводили на установке «ЦЕФЛАР», варьируя температуру, расход, фракционный состав и др. параметры процесса. Фракционный состав определяли рассевом на компактном шейкере-рассеивателе фракций Meinger 2 ситами от 38 до 250 мкм и методом Коултера. Рентгенофазовый анализ проводили по методике количественного анализа гидроксидов алюминия. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей были получены на

монохроматизированном медном излучении (графитовый монохроматор на дифракционном пучке). Все дифрактограммы были получены на аппарате HZG-4C в CuK_α -монохроматическом излучении. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Термический анализ (ТА) образцов проводили с помощью дериватографа Q-1500D в интервале температур 20-1000 °C в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 К/мин. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов определяли по тепловой десорбции аргона. Механическую обработку продуктов ЦТА проводили на дезинтеграторе DESI-15 в течение 5 мин (3 прохода образца). Гидратацию проводили при температуре 15-20 °C и 30-35 °C в течение 24-168 ч, в кислой (pH=5,5-6), водной (pH=9,5-10) и щелочной (pH=10,5-11) средах при постоянном перемешивании и соотношении т:ж от 1:2 до 1:3. Продукты гидратации отмывали на нутч-филт্রে до pH=6,5-7,5, сушили при температуре 110 °C в течение 24 ч и размалывали на дезинтеграторе.

Выполненные сравнительные исследования продуктов ЦТА и ТХА обработки гидраргиллита в процессе их регидратации указывают на специфические особенности процесса гидратации продукта ЦТА гидраргиллита. Так, аморфный продукт ЦТА ГГ при гидратации в водной и щелочной средах практически сразу образует байерит, в то время как аморфный продукт ТХА ГГ вначале образует псевдобемит. Показано, что эти специфические особенности продукта ЦТА ГГ по сравнению с продуктом ТХА гидраргиллита обусловлены, вероятнее всего, более высоким давлением паров воды при терморазложении, что может приводить к возможному регидратированию продукта уже в реакторе ЦЕФЛАР или на стадии охлаждения, в результате чего продукт может содержать рентгеноаморфный псевдобемит. Механическая обработка продукта ЦТА ГГ приводит к увеличению скорости образования байерита, вероятно из-за разрушения псевдоморфозы по ГГ.

Показана принципиальная возможность получения практически однофазного байерита с высокой удельной поверхностью и с различной степенью окристаллизованности (в зависимости от pH среды, температуры и времени) при регидратации продукта ЦТА ГГ в мягких условиях в щелочной и водной средах, что ранее не достигалось.

Показана возможность получения формуемых паст и прочных гранул оксида алюминия (низкотемпературные формы, такие как: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в зависимости от условий терморазложения) с бидисперсной структурой из хорошо окристаллизованного байерита с использованием различных кислотных электролитов, что может представлять интерес для различных каталитических процессов, использующих катализаторы и носители на основе низкотемпературных форм оксида алюминия.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H_2PtCl_6 С ПОРИСТЫМИ
КВАЗИГРАФИТОВЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И ЕЁ
ВЛИЯНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C**

Холодович А.Н., Симонов П.А., Романенко А.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: spa@catalysis.nsk.su

Нанесение соединений платины на поверхность углеродного носителя (*УН*) путём адсорбции H_2PtCl_6 с последующим превращением их в частицы металла является самым распространённым способом получения катализаторов Pt/C. Поскольку дисперсность нанесённых металлов и их распределение по зерну УН определяются природой и характером взаимодействия их предшественников с поверхностью УН, то знание этих аспектов генезиса катализаторов Pt/C является ключом к решению проблемы их целенаправленного синтеза. В этой связи за последние 20 лет предпринимались многочисленные попытки изучения адсорбции H_2PtCl_6 , что привело к огромному разнообразию точек зрения на её механизм. Их можно систематизировать следующим образом:

- 1) редокс механизм, т.е. окисление УН ионами Pt^{IV} до газообразных и/или поверхностных окислов углерода, что сопровождается осаждением металлической Pt, а также адсорбцией хлоридных комплексов Pt^{II} ;
- 2) кислотно-основное взаимодействие с образованием солеобразных соединений H_2PtCl_6 с поверхностными основаниями Льюиса, в качестве которых предполагаются или кислородсодержащие группы, или гексагоны на базальных гранях кристаллитов углерода (так называемые C_π -центры [1]);
- 3) координационный механизм, приводящий к замещению ионов Cl^- в хлоридных комплексах Pt^{IV} и Pt^{II} на поверхностные кислородсодержащие группы или к образованию π -комплексов типа $C_\pi-PtCl_3^-$ с $>C=C<$ лигандами C_π -центров;
- 4) физическая адсорбция молекул H_2PtCl_6 .

Тем не менее, некоторые из перечисленных механизмов противоречат друг другу. Вместе с этим появился и ряд гипотез о механизмах формирования и стабилизации нанесённых на уголь частиц Pt (см., например, обзор [1]). Однако, при ближайшем рассмотрении многие из них также оказываются взаимоисключающими.

Нами предпринята попытка создать непротиворечивую модель формирования катализаторов Pt/C. В настоящей работе состояние адсорбированных соединений платины изучено комплексом физико-химических методов, причём большое внимание

уделено методам элементного и элементного анализа, которые ранее к этой системе не применялись. В результате предложен *электрохимический механизм* адсорбции H_2PtCl_6 , объединяющий *процесс электрохимического восстановления* анионных комплексов Pt^{IV} до Pt^{II} и Pt^0 (которое сопровождается, в основном, хемосорбцией ионов хлора, а не образованием газообразных и поверхностных окислов углерода), и ряд чисто химических процессов, таких как *замещение лигандов* во внутренней сфере хлоридных комплексов Pt^{IV} и Pt^{II} и *ионный обмен* (без прямого участия в этом поверхностных кислородсодержащих групп). Отличительная особенность этого механизма от более ранних состоит и в том, что он учитывает сразу несколько процессов и устанавливает определённый порядок в их протекании по мере заполнения поверхности УН адсорбированными соединениями платины. Согласно электрохимическому механизму, движущей силой всех процессов адсорбции H_2PtCl_6 является образование двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности УН. Это позволяет учитывать в рамках нашей модели адсорбции H_2PtCl_6 такие параметры системы, как текстурные свойства используемого УН и химическое состояние его поверхности, а также химический состав раствора и атмосферы.

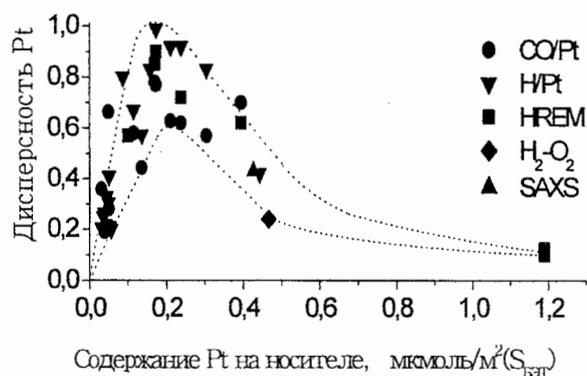


Рис. 1. Зависимость дисперсности катализаторов Pt/C от содержания металла на носителе, полученная как результат пересмотра разрозненных литературных данных в соответствии с модельными представлениями о механизме формирования катализаторов Pt/C.

Полученные нами экспериментальные данные делают возможным прогнозирование адсорбционных свойств углеродных материалов в отношении H_2PtCl_6 и состояния активного компонента в получаемых катализаторах Pt/C, исходя из сведений о физико-химическом состоянии УН и условиях приготовления катализаторов.

1. L.R. Radovic and F. Rodríguez-Reinoso, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 25 (P. A. Thrower, ed.), Marcell Dekker, New York, 1997, p. 243.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНТРАЦИТОВ

Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Шендрик Т.Г.¹, Любчик С.Б.¹, Зайковский В.И.²,
Дроздов В.А.³

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, Киев*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

³*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: inm@icct.ru

Масштабы использования углеродных подложек в катализе могут значительно возрасти при разработке простых и эффективных методов их получения из дешевого природного сырья, например, антрацитов. Низкая реакционная способность антрацитов может быть повышена их предварительной химической обработкой.

В настоящей работе изучено влияние условий химической модификации и термической активации антрацитов Донбасса (Украина) на текстуру получаемых пористых углеродных материалов, на характер распределения частиц нанесенного на эти подложки палладия и его каталитические свойства в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена и гексена-1.

Текстурные характеристики образцов определяли по адсорбции N₂ при 77 К и СО₂ при 273 К с использованием установки "Sorptomatic-1900" (Fisions). Состояние нанесенного палладия изучено с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100С и микроскопа высокого разрешения JEM-2010.

Величина поверхности БЭТ полученных подложек, измеренная по адсорбции азота, варьируется от 288 до 1150 м²/г, в зависимости от природы антрацита и способа его обработки. Согласно данным по адсорбции СО₂ при 273 К, все образцы антрацитов имеют развитую микропористую структуру. Рассчитанные из изотерм адсорбции СО₂, объем микропор и поверхность микропор в изученных образцах изменяются от 0,133 до 0,259 см³/г от 162 до 345 м²/г, соответственно.

Катализаторы, полученные нанесением Н₂РdСl₄ на пористые антрациты из водно-спиртовых растворов, являются рентгеноаморфными при содержании 1% вес. Рd. Результаты электронно-микроскопического исследования свидетельствуют о существенном влиянии способа получения пористых подложек из антрацитов на размер нанесенных частиц и их распределение по углеродной поверхности. Вероятной причиной этого является изменение функционального состава поверхности при

химической модификации антрацитов. В частности, для модифицированных HClO_4 антрацитов зарегистрировано методом РФЭС наличие связанных с углеродной подложкой ионов хлора. В случае антрацитов, модифицированных HNO_3 , методом Фурье ИК спектроскопии обнаружено наличие азотсодержащих групп. Особенности взаимодействия наносимого H_2PdCl_4 с углеродными подложками, приготовленными различными способами, проявляются в образовании частиц металлического палладия в невосстановленных катализаторах.

Наиболее дисперсное и равномерное распределение нанесенного металлического палладия в виде частиц со средним размером около 2 нм наблюдается для подложек из химически модифицированных антрацитов.

Обнаружено существенное влияние способа приготовления углеродной подложки на каталитические свойства палладиевых катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена и гексена-1. Величина каталитической активности варьируется более чем в 100 раз при одинаковых условиях реакции (323 К, 0,1 МПа) и одинаковом содержании Pd (1 % вес.).

Катализаторы, содержащие ультрадисперсные частицы нанесенного палладия, имеют пониженную каталитическую активность. Этот факт можно объяснить наличием сильного взаимодействия локализованного в микропорах металла с углеродной подложкой, приводящего к изменению электронного состояния металла и его адсорбционных свойств. Химическая модификация подложки вносит дополнительный вклад в изменение электронного состояния металла.

Кроме этого, к снижению активности приводит и затрудненная диффузия реагентов и продуктов в микропорах носителя. Роль каждого из этих факторов может преобладать для конкретного углеродного носителя, в зависимости от выбранного метода его приготовления.

Диффузионные ограничения проявляются в случае катализаторов, в которых значительная часть палладия локализована в узких микропорах углеродной подложки. Активность этих катализаторов в реакции гидрирования гексена-1 превышает от нескольких до десятков раз их активность в гидрировании циклогексена. Вероятно, скорость диффузии линейной молекулы гексена-1 в щелевидных порах размером менее 0,7 нм выше, чем молекулы циклогексена, имеющей больший эффективный радиус.

С учетом полученных данных стратегию синтеза из антрацитов пористых углеродных подложек для катализаторов целесообразно развивать в направлении увеличения их мезопористости и регулирования химического состава углеродной поверхности.

Авторы выражают благодарность программе ИНТАС (проект ИНТАС №00-750) за финансовую поддержку выполненного исследования.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ МЕТАНА

Шикина Н.В., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Кузнецов В.В., Ушаков В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: shikina@catalysis.nsk.su

Целью работы является создание катализатора, эффективно и стабильно работающего при эксплуатации в области высоких температур.

Выбор Pd в качестве активного компонента обоснован его специфически высокой активностью в реакции окисления метана [1] и низкой летучестью его оксидов при температурах выше 1000 °С по сравнению с другими благородными металлами [2]. Для улучшения эксплуатационных свойств катализатора активный компонент был нанесен на алюмооксидный носитель, модифицированный оксидом церия, который, согласно [3], способствует повышению термической стабильности нанесенных катализаторов.

Известно, что активность катализаторов глубокого окисления углеводородов зависит от дисперсности активного компонента и от степени его взаимодействия с носителем. Эти параметры можно регулировать условиями приготовления катализаторов. В работе проведен сравнительный анализ свойств катализаторов и их активности в реакции окисления метана в зависимости от способа их приготовления:

- метод капиллярной пропитки по влагоемкости из водно-этанольных растворов солей Pd;
- метод осаждения посредством щелочного гидролиза растворов солей Pd с образованием гидроксокомплексов;
- метод пептизации гидроксида алюминия солями Pd с последующим гелеобразованием в водном растворе аммиака.

Введение катиона Се в γ -Al₂O₃ позволяет сохранить удельную поверхность на высоком уровне при термообработке до 1000°С и предотвращает появление фазы α -Al₂O₃ из-за образования на поверхности алюмината церия со структурой перовскитного типа[4]. Кроме того, благодаря более высокой энергии стабилизации, катион Се раньше внедряется в структуру оксида алюминия, ослабляя взаимодействие носителя с Pd [5]. Изучение поведения Pd- и Pd-Се-катализаторов (0,8% Pd), прокаленных при 1000 °С, в реакции окисления метана показало, что введение Се в катализатор способствует его активации в реакционной среде. Этот эффект в большей степени проявляется на катализаторе, содержащем 12 мас. % СеО₂ (табл. 1, обр. № 4).

Таблица 1. Зависимость температуры 50%-ной конверсии метана от содержания оксида церия в палладийцириевом катализаторе.

№	Состав катализатора	T ₁ , °C (50% CH ₄)	T ₂ , °C (ΔT=T ₂ -T ₁)	T ₃ , °C (ΔT=T ₃ -T ₁)
1.	0,8% Pd/γ-Al ₂ O ₃	330	330 (0)	
2.	0,8%Pd/2%CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	360	360 (0)	
3.	0,8%Pd/5%CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	340	320 (-20)	
4.	0,8%Pd/12%CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	360	300 (-60)	260(-100)
5.	0,8%Pd/15%CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	330	325 (-5)	

T₁- начальная активность катализаторов; T₂- после 1-го цикла активации; T₃- после 2-го цикла активации

На катализаторе 0,8%Pd/12%CeO₂/γ-Al₂O₃ были проведены ресурсные испытания в процессе сжигания метано-воздушной смеси (α=1,6) в течение 100 часов при T = 900 °C. Кроме того, катализатор подвергли длительному спеканию в окислительной атмосфере при T = 1000 °C. На промежуточных стадиях испытаний отбирались контрольные пробы для измерения активности в модельной реакции окисления метана. Результаты контрольных измерений в ходе ресурсных испытаний приведены на рисунке 1. В обоих

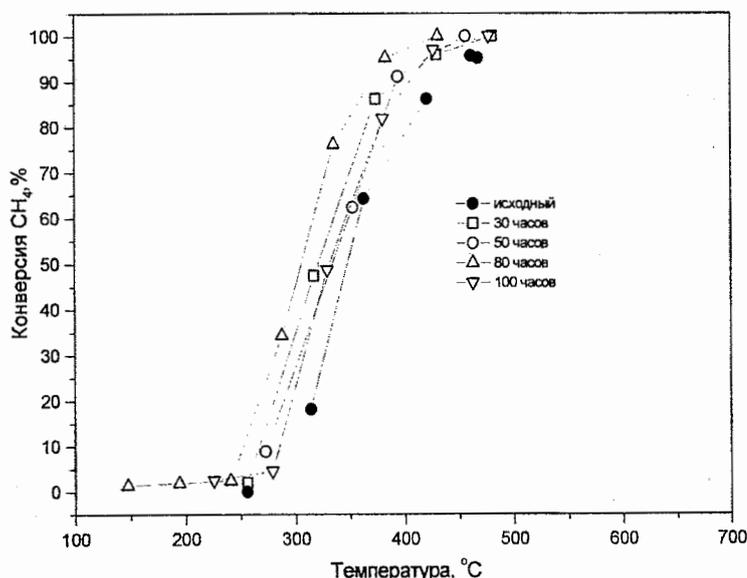


Рис. 1 Активность Pd-Ce-Al₂O₃-катализатора после испытаний в процессе сжигания метана

экспериментах катализатор демонстрировал стабильную работу с высокой активностью, превосходящей исходные показатели.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод:

Разработан состав смешанного палладийцириевого катализатора, обеспечивающий высокую и стабильную активность в процессе окисления метана.

Литература

1. Baldwin T.H., Burch R., Appl. Catal., 66 (1990) 337.
2. McCarty J.G., Gusman M., Lowe D.M., Hildenbrand D.L., Lau K.N., Catal. Today, 47 (1999) 5. [3]
3. Groppi G., Cristiani C., Lietti L., Ramella C., Valentini M., Forzatti P., Catal. Today, 50(2) (1999) 399.
4. Дроздов В.А., Цырульников П.Г., Поповский В.В. и др., Кинетика и катализ, 29 (2)(1988) 484.
5. Попова Н.М., В сб. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах. Новосибирск (2000) 149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ Ru-Rb НА СИБУНИТЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АММИАКА

Шляпин Д.А., Кочубей Д.И.¹, Цырульников П.Г., Добрынкин Н.М.¹, Ведягин А.А.

Институт проблем превращений углеводородов СО РАН, Омск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: dmitry_shlyapin2@mail.ru

В настоящее время в процессе синтеза аммиака применяются катализаторы на основе магнетита с добавкой различных промоторов. Эти катализаторы активны только при температурах 400 °С и выше. Однако, при высоких температурах равновесие сдвигается в сторону исходных веществ, поэтому процесс приходится проводить при давлениях свыше 300 атм.

В Институте катализа для синтеза аммиака при невысоких температурах и давлениях разработан катализатор на основе рутения и щелочного промотора, нанесенных на углеродный материал Сибунит. В ходе проведенных нами исследований было выяснено, что активность ($T=350$ °С, $P=30$ атм., стехиометрическая N_2/H_2 смесь, 2000 ч⁻¹) катализаторов Ru-Cs/C сильно зависит от последовательности нанесения рутения и промотора [1]. Также существенное влияние оказывает последовательность стадий прокаливания и восстановления образцов. Активность Ru-Rb/C системы в исследуемой реакции при варьировании этих условий приготовления изменяется незначительно. Так, если в случае Ru-Cs/C изменение порядка нанесения рутения и промотора уменьшает активность в два раза, то для Ru-Rb/C активность уменьшилась лишь на 19 % от своего начального значения. Методом EXAFS было установлено, что причиной указанных выше различий в поведении данных катализаторов является, в случае Ru-Cs/C системы, образование рутената цезия - предшественника активного центра для реакции синтеза аммиака. В случае Ru-Rb/C образования каких-либо смешанных фаз не происходит, а наблюдаемое падение активности связано с изменением дисперсности и доступности активных центров. Также наблюдалось незначительное перераспределение окисленных и восстановленных форм как рутения, так и рубидия.

Литература

1. Н.Б. Шитова, Н.М.Добрынкин, А.С.Носков, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров, Д.И. Кочубей, П.Г. Цырульников, Д.А. Шляпин., Особенности формирования Ru-M/сибунит катализатора синтеза аммиака – Кинетика и катализ (в печати).

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИКИ В ИССЛЕДОВАНИИ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ

Яровой П.Н., Чистофорова Н.В., Скорникова С.А., Овчинникова О.В.

Ангарская государственная техническая академия, Ангарск

E-mail: pm@anti.irmail.ru

Катализаторы широко применяются в промышленности, поэтому их синтез представляет актуальную задачу. Как показали наши исследования, перспективной в изучении свойств носителей и катализаторов является лазерно-люминесцентная методика [1]. Корреляция люминесцентных и активных свойств позволила нам разработать способ оценки величины активности катализаторов [2]. Следует отметить, что люминесценция является структурно-чувствительным явлением, которое отражает энергетическое взаимодействие микродефектов, в том числе поверхностных, с лигандом вещества и поэтому может быть информативным при изучении различных веществ [3], в том числе катализаторов.

В данной работе изучались дисперсные образцы оксидов металлов (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO) и цеолиты, на которые при синтезе наносятся такие металлы, как платина, кобальт, хром, молибден.

Впервые приводятся результаты совместных исследований люминесцентных и каталитических характеристик образцов носителей (рис.1). Установлено, например, что для всех модификаций оксида алюминия (α , γ , η , θ) характерна фотолюминесценция в полосах с $\lambda=410$, 430 и 750 нм при возбуждении лазерным УФ-излучением (337 нм). Полоса с $\lambda=750$ нм связана с примесными ионами железа (Fe_6^{3+}), которые в результате высокотемпературного твердофазного замещения в решетке ионов алюминия (Al^{3+}) внедрились в октаэдрические позиции. Интересной особенностью является тот факт, что в образце $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наряду с люминесценцией, в полосе с $\lambda=750$ нм наблюдается свечение в дублетной полосе с $\lambda=675$ и 690 нм. Как показал анализ, в образцах отсутствует хром, поэтому это красное свечение мы связываем с ионами железа (Fe_4^{3+}), заместившими ионы алюминия в тетраэдрической позиции. Фотолюминесценцию в полосах с $\lambda=410$ и 430 нм мы связываем с излучением автолокализованных экситонов (O^*_{AL}) и дефектами решетки. Нанесение металла (Pt, Co, Mo, Cr) на носители при синтезе катализатора трансформирует контур полос люминесценции, изменяя ее интенсивность, ширину и максимум, что свидетельствует о взаимодействии металла с решеткой.

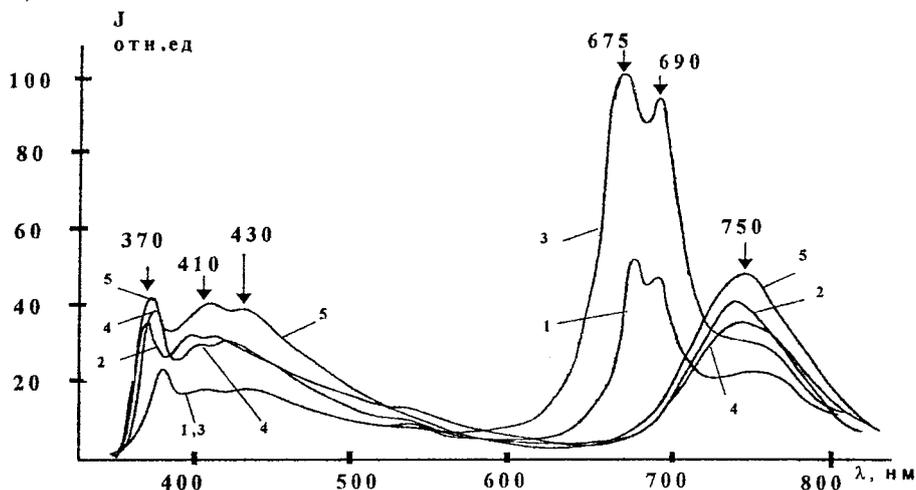


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции оксида алюминия: 1 - α - Al_2O_3 ; 2 - θ - Al_2O_3 ; 3- α - Al_2O_3 , прогрет до 500 °С; 4 - η - Al_2O_3 ; 5- γ - Al_2O_3 .

Исследованы люминесценция и активность катализаторов, синтезированных на цеолитах типа бета, морденит и ЦВМ, а также оксидах алюминия (γ и θ - модификации). Показано, что под действием лазерного излучения (337нм) платиносодержащие катализаторы люминесцируют в полосах с $\lambda=450$ и 740 нм. Интенсивность этих полос коррелирует с величиной активности и типом цеолита. Свечение образцов снижается в ряду носителей типа цеолит бета –морденит –ЦВМ. В работе дается объяснение этим явлениям.

Обнаружено фото- и термоиндуцированное изменение хромофорных характеристик молибден- и кобальт содержащих катализаторов, синтезированных на основе оксида титана и алюминия. Это явление объясняется изменением валентности титана $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, кобальта $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ и образованием соответствующих центров окраски.

Таким образом, лазерно-люминесцентная методика позволяет получить информацию о взаимодействии носителя с металлом, особенностях фото- и термической обработки, оценить каталитическую активность образцов, что имеет как теоретическое, так и прикладное значение.

1. [1]. Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Скорникова С.А., Чистофорова Н.В. Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении. Ангарск: АГТА, 2003.- 104с.
2. [2]. Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Черняк А.С., Серых С.В. Способ определения активности титанмолибденовых катализаторов, А.С. 1640861 СССР, 1989г.
3. [3]. Яровой П.Н. Лазерная диагностика люминесцирующих веществ. Иркутск, ИРГТУ, 1996.-176с.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ БЛОЧНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Старцев А.Н., Шикина Н.В., Кузнецов В.В., Боронин А.И., Стадниченко А.И., Кривенцов В.В., Доронин В.П., Рудина Н.А., Крюкова Г.Н., Babich I.V.¹, Makkee M.², Moulijn J.A.²

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Twente University, Enschede, The Netherlands*

²*Delft University of Technology, Delft, The Netherlands*

E-mail: Yashnik@catalysis.nsk.su

В настоящее время катализаторы на основе Pt и Pd, нанесенных на различные оксидные носители [1, 2] и цеолитсодержащие материалы [3, 4], рассматриваются как альтернатива промышленным сульфидным катализаторам (NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃), особенно для двухстадийной глубокой очистки моторных топлив.

Настоящая работа посвящена разработке блочных цеолитных материалов сотовой структуры и Pt(Pd)-катализаторов на их основе, а также изучению их активности в реакциях гидрогенолиза тиофена и гидрирования бензола. РФА, ИК спектроскопия адсорбированного СО, электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ), адсорбция азота, РФЭС и EXAFS использованы для изучения состояния Pt(Pd), морфологии, текстурных и кислотных свойств цеолитных материалов и катализаторов.

Разработана методика синтеза блочных цеолитных материалов сотовой структуры. Изучено влияние соотношения цеолит/связующее, типа связующего и модуля цеолита (Si/Al = 18, 29, 43) на реологические свойства экструзионной массы. Показано, что оптимальными реологическими характеристиками обладает масса, приготовленная на основе цеолита H-ZSM-5 (Si/Al=29) с Ca-формой монтмориллонита в качестве связующего (35 мас. %), что обеспечивает отсутствие дефектов на стадиях сушки и термообработки блочных материалов, высокую механическую прочность (~19 кг/см²). Блочные цеолитные материалы обладают развитой удельной поверхностью (330-350 м²/г) и мезопористой структурой ($V_{\mu} = 0.16-0.18$ см³/г, $D \sim 45$ Å) с небольшим количеством макропор ($D_{ef} \sim 1100$ Å). СЭМ показала, что структура блочных материалов представлена агломератами цеолита (4-18 мкм), связанными между собой тонкой пленкой монтмориллонита. Согласно данным ИК спектроскопии, введение монтмориллонита увеличивает общую кислотность блочных цеолитных материалов, на что указывает величина сдвига полосы ОН-групп при взаимодействии с СО при низких температурах (320-340 см⁻¹ для блочных материалов и 290 см⁻¹ для H-ZSM-5).

УДП-59

Изучено влияние метода синтеза (ионный обмен, пропитка по влагоемкости), природы и содержания (1-1.6 мас. %) благородного металла (Pt, Pd), предшественника платины ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ и H_2PtCl_6) на активность Pt(Pd)-содержащих катализаторов в модельных реакциях. Согласно данным РФА, ПЭМ и ИК спектроскопии адсорбированного CO, независимо от модуля цеолита, катализаторы содержат высокодисперсные частицы Pt (2-5 нм), локализованные в большинстве случаев на монтмориллоните, в степенях окисления: $\text{Pt}^{\delta+}$ (основная, $\nu_{\text{CO}} = 2095 \text{ см}^{-1}$) и Pt^{2+} ($\nu_{\text{CO}} = 2128 \text{ см}^{-1}$). Из сравнения данных РФЭС и EXAFS для катализаторов, приготовленных пропиткой цеолита H-ZSM-5 и блочного материала, следует, что состояние Pt определяется модулем цеолита Si/Al, присутствием монтмориллонита и природой предшественника Pt. В случае синтеза катализатора с использованием H_2PtCl_6 (пропитка), в спектре фиксируется $E_{\text{св}}(\text{Pt } 4f_{7/2}) = 72.4 \text{ эВ}$, что может указывать на окисленное состояние Pt (вероятно, $\text{Pt}(\text{OH})_2$) или на кластеры Pt^0 с размером $<1 \text{ нм}$. В случае использования $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (ионный обмен) в катализаторе формируются два состояния: Pt^0 ($E_{\text{св}}(\text{Pt } 4f_{7/2}) = 71.1 \text{ эВ}$) и гидроксо- или хлоридные комплексы PtCl_x^{2-} , $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ ($E_{\text{св}}(\text{Pt } 4f_{7/2}) = 75.1 \text{ эВ}$). Мы предполагаем также, что Ca-монтмориллонит способствует стабилизации $\text{Pt}^{\delta+}$, Cl-ион предотвращает восстановление частиц Pt.

Активность Pt(Pd)-катализаторов в реакциях гидрогенолиза тиофена и гидрирования бензола оценивали константой скорости, k , моль $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ /моль Pt(Pd)•ч, полученной при 300 °С, давлении 20 атм, скорости подачи реакционной смеси ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2$ или $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$) 10 $\text{см}^3/\text{сек}$. Показано, что Pt-катализаторы обладают высокой устойчивостью к дезактивации соединениями серы, при этом конверсия бензола на катализаторе составляет ~25 % при введении тиофена в реакционную смесь (при 100 %-ной конверсии тиофена), и быстро возрастает до 100 % при прекращении подачи тиофена. Кроме того, Pt- и Pd-содержащие катализаторы проявляют высокую стационарную активность в реакции гидрогенолиза тиофена, k составляет 520-540 моль $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ /моль Pt•ч и 360-380 моль $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ / моль Pd•ч, соответственно.

Обсуждается влияние способа синтеза катализаторов на их физико-химические свойства и каталитическую активность.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант 00-413).

Литература

1. E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli, Appl. Catal. 235 (2002) 71.
2. L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher. Catal. Today 73 (2002) 105.
3. H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. Van Veen, J.A. Moulijn, Fuel Processing Technology 61 (1999) 133.
4. R.M. Navarro, B. Pawelec, R. Mariscal, J.L. G.Fierro, J. Catal. 189 (2000) 184.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ И ПОДБОР УСТОЙЧИВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА

Андрейков Е.И., Сауль О.П.¹, Голосман Е.З.², Платонов О.И.³

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

¹*ФГУП «ВУХИН», Екатеринбург*

²*НИАП, Новомосковск*

³*ГИПРОНИКЕЛЬ, Санкт-Петербург*

E-mail: cc@ios.uran.ru

Каталитическое разложение аммиака используется на коксохимических предприятиях в процессах очистки коксового газа. Поступающая на катализатор газовая смесь содержит, наряду с аммиаком, углекислый газ, до 40 % об. паров воды и 2-4 % об. сероводорода. В процессе эксплуатации никелевого катализатора разложения аммиака фирмы BASF на Магнитогорском металлургическом комбинате наблюдается увеличение проскока аммиака, что свидетельствует о снижении его активности.

Задачами исследования являлись изучение основных закономерностей дезактивации катализаторов разложения аммиака в присутствии паров воды и сероводорода и подбор отечественных катализаторов этого процесса для коксохимической промышленности.

Установлено, что пары воды резко снижают активность железосодержащих катализаторов разложения аммиака. Никелевые катализаторы при концентрации паров воды 46% об. обеспечивают конверсию аммиака 99,9 % для катализаторов КДА-10А при 820 °С, для КДА-18А при 760 °С и для катализатора BASF при 900 °С.

Введение сероводорода в реакционную смесь значительно снижает конверсию аммиака на никелевых катализаторах. Дезактивация носит обратимый характер: после прекращения подачи сероводорода активность катализатора постепенно возвращается к исходному уровню. Для компенсации дезактивирующего действия сероводорода необходимо повышение рабочей температуры катализатора. На катализаторе КДА-18А конверсия аммиака 99,7 % при концентрации 0,95 % об. H₂S достигается при 1100 °С, при концентрации 4,1 % об. H₂S – при 1150 °С.

Изучено влияние на устойчивость к дезактивации никелевых катализаторов после введения в них второго металлического компонента. Сделаны рекомендации по использованию двухкомпонентных металлических катализаторов для разложения коксохимического аммиака.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ ОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ**

Бабенко В.С., Буянов Р.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: buyanov@catalysis.nsk.su

Оксиды металлов подгруппы железа часто применяются в качестве составных частей катализаторов переработки углеводородного сырья. В процессе работы катализаторы подвергаются зауглероживанию, что приводит к снижению их активности и требует проведения регенерации. Исследованы закономерности регенерации зауглерожженных оксидов металлов подгруппы железа (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO) в среде водяного пара и в парокислородной среде и сопоставлены с результатами, полученными ранее для кислорода [1].

Регенерацию проводили на проточной установке с весами Мак-Бена при 723-923К на образцах, зауглерожженных бутадиеном-1,3, разбавленным аргоном. Установлено, что все оксиды при зауглероживании восстанавливаются до металлов. Зауглерожженные образцы содержат фазы соответствующих металлов и углерод в виде дисперсного графита.

Показано, что выгорание углеродных отложений на зауглерожженных оксидах Fe, Co и Ni в водяном паре и в парокислородной среде протекает каталитически по стадийному окислительно-восстановительному механизму. Скорость окисления углерода определяется энергией связи кислорода оксидов металлов (q) и связана с энергией активации процесса (E) соотношением Бренстеда - Поляни: $E = E_0 \pm \alpha q$ (1). При регенерации в среде водяного пара в интервале температур 873-923К лимитирующим этапом процесса для всех систем будет присоединение кислорода к катализатору (окисление металла), в уравнении (1) будет знак "минус", и образования фаз оксидов металлов не наблюдается до выгорания всего углерода. Наибольшая скорость окисления углерода наблюдается для железа, и проявляемые различия скоростей согласуются с энергиями связи кислорода в оксидах металлов. Снижение температуры процесса приводит к разному изменению соотношения скоростей окисления углерода и окисления металла для разных систем. Так, при 773К наибольшая

скорость выгорания углерода наблюдается для никеля, а наименьшая для железа. В случае железа вначале происходит окисление Fe^0 до Fe_3O_4 , и выгорание углерода протекает после образования фазы магнетита. Лимитирующей стадией процесса для кобальта и никеля остается присоединение кислорода к катализатору (окисление металла), а для железа становится отрыв кислорода от решетки оксида, и в уравнении: $E=E_0 \pm \alpha q$ в случае железа будет знак “плюс”. При регенерации данных систем в парокислородной среде сохраняются закономерности, выявленные ранее для кислорода, однако, добавление к кислороду водяного пара приводит к неаддитивному ускорению процесса как при высоких, так и при низких температурах, наиболее существенному для железа. Лимитирующим этапом регенерации при 923-873К для всех систем будет присоединение кислорода к катализатору (окисление металла). Неаддитивное увеличение скорости окисления углерода происходит, вероятно, вследствие увеличения скорости окисления металла в присутствии водяного пара. При снижении температуры до 773 – 723 К лимитирующим этапом регенерации для железа и кобальта будет отрыв кислорода от решетки оксида, а для никеля - окисление металла. Ускорение выгорания углерода при добавлении к кислороду водяного пара в случае железа и кобальта, вероятно, происходит вследствие увеличения подвижности кислорода этих оксидов в присутствии водяного пара.

Можно заключить, что окисление углеродных отложений на зауглероженных оксидах металлов подгруппы железа при регенерации в среде водяного пара и в парокислородной среде, так же как и в кислороде, протекает каталитически по стадийному окислительно-восстановительному механизму путем переноса кислорода через катализатор к углероду с образованием неустойчивых промежуточных соединений углерода с катализатором, распадающихся с выделением оксидов углерода и восстановлением катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта Минпромнауки “Школа” № НШ-2120-2003.3.

Литература

1. Буянов Р.А., Бабенко В.С., Афанасьев А.Д. // Сб.: “ Механизм каталитических реакций”. Материалы III Всесоюз. конф., Новосибирск, 1982. Ч. 1, С. 43-46.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

Баженов Ю.П.¹, Касьянова Л.З.¹, Сайфуллина А.А.¹, Кутепов Б.А., Веклов В.А.,
Шестопап Я.Л.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

¹*ЗАО «КАУЧУК», Стерлитамак*

E-mail:ildar@kautshuk.ru

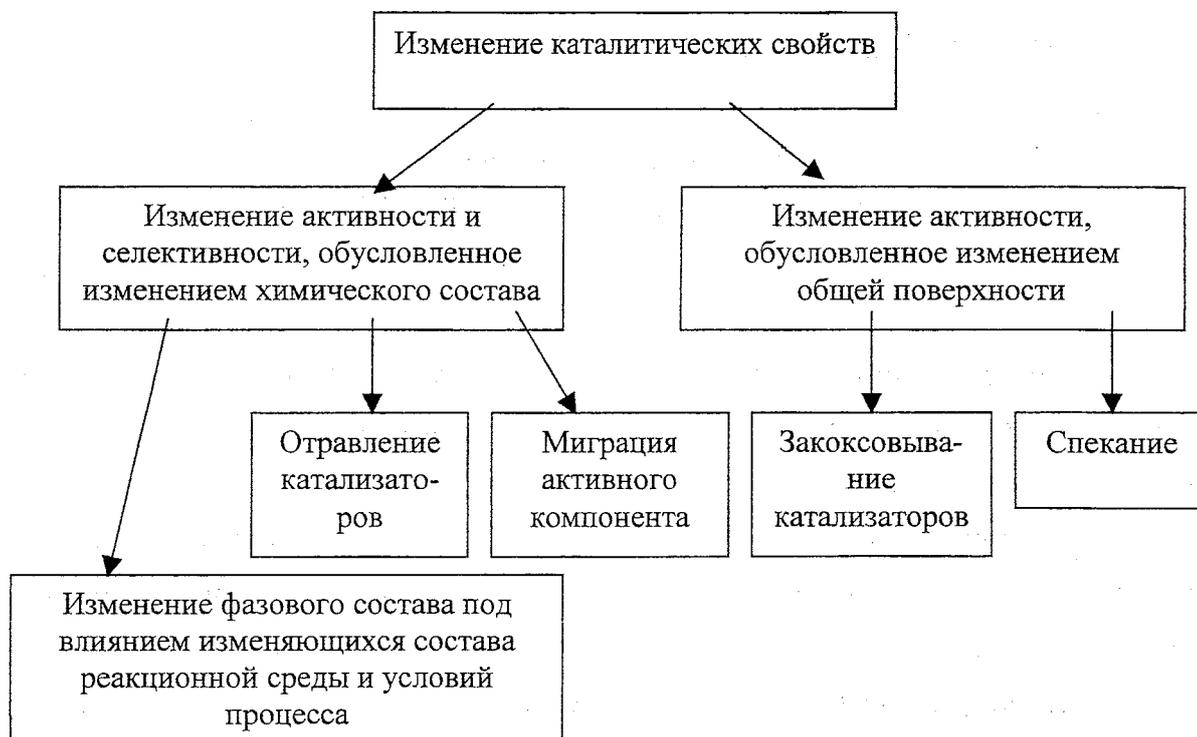
Проблема, дезактивации катализаторов при их длительной эксплуатации является одной из важнейших, которую приходится решать при совершенствовании большинства гетерогенно-каталитических процессов, в том числе при синтезе изопрена дегидрированием метилбутенов.

Данная работа посвящена выяснению причин дезактивации железокалиевых катализаторов дегидрирования метилбутенов в промышленных реакторах. На базе результатов исследования произведена классификация явлений, вызывающих изменение каталитических свойств железокалиевых катализаторов дегидрирования метилбутенов, показано изменение качества катализаторов по слою реакционного аппарата и по времени его эксплуатации. Лабораторными исследованиями подтверждены отравляющие действия некоторых примесей углеводородного сырья.

Важнейшим способом увеличения стабильности катализаторов является снижение науглероживания. Для процесса дегидрирования снижение науглероживания достигается путем снижения общего давления и парциального давления метилбутенов. Снижение парциального давления углеводородов на 25 % способствует увеличению межрегенерационного периода работы катализатора от 500 до 1500 часов, а снижение общего давления на 0.1 кгс/см^2 обеспечивает увеличение селективности процесса на 2-2.5 % мас.

Особое значение приобретает подготовка сырья, поступающего в реактор дегидрирования, его очистка от каталитических ядов (хлорорганики, серосодержащих соединений, ДМФА и продуктов его гидролиза), а также оптимизация режимов эксплуатации железокалиевых катализаторов.

Классификация явлений, вызывающих дезактивацию железокалиевых катализаторов
в процессе дегидрирования метилбутенов в 2-метилбутadiен-1,3.



**ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН РАЗРУШЕНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО
АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА
ПРИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Бокин А.И., Веклов В.А.¹, Павлова И.Н.¹

ЗАО "Каучук", Стерлитамак

¹Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ildar@kautchik.ru

В некоторых промышленных блоках дегидрирования изопентана в метилбутены используют микросферический алюмохромовый катализатор типа ИМ-2201, который циркулирует в системе реактор-регенератор.

Катализатор ИМ-2201 получают распылительной сушкой суспензии, приготовленной смешением воды, CrO_3 , глинозема, каолина, КОН и жидкого стекла, с последующей термической активацией в специальном аппарате при 660°C .

Катализатор ИМ-2201 содержит в своем составе, % мас.: Al_2O_3 – (72,5...74,0), SiO_2 – (9,5...10,5), Cr_2O_3 – (13,0...14,3), K_2O – (2,8...3,3), Fe_2O_3 , CaO , MgO - 1,2.

Насыпная плотность готового катализатора 1,0-1,4 г/см³, удельная поверхность 30-60 м²/г, содержание частиц менее 71 мкм не должно превышать 40 %.

Ранее выполненные исследования [1] показали, что основной причиной дезактивации катализатора в промышленных блоках дегидрирования изопентана является механическое разрушение его частиц.

При изучении причин низкой механической прочности катализатора дегидрирования ИМ-2201 установлено следующее.

Исходный катализатор ИМ-2201 представляет собой довольно правильные, часто пустотелые, совершенно непрочные сферы до 500 мкм в диаметре (средний размер 182 мкм), при быстром разрушении которых образуется и выносится из системы хромкаолиновая пыль, а в реакторе остается глинозем мельче 125 мкм (средний диаметр 46 мкм) с заполненными хромкаолиновой смесью порами.

Следовательно, форма, размеры и механическая прочность циркулирующего в системе катализатора ИМ-2201 определяются соответствующими свойствами глинозема, который составляет примерно две трети свежего катализатора (остальное каолин и оксиды хрома).

Исходный глинозем представляет собой частицы мельче 125 мкм (средний размер 66 мкм), обладающие высокой механической прочностью: износоустойчивость около 90%. На стадии приготовления катализатора из-за расклинивающего давления хромсодержащего раствора износоустойчивость глинозема снижается до 70 %, а после распылительной сушки и активации в кипящем слое из-за взрывного характера испарения воды износоустойчивость глинозема снижается до 10 %.

Таким образом, основные причины недостаточной прочности катализатора ИМ-2201 при эксплуатации в системе реактор- регенератор заложены в технологии его приготовления.

Литература

1. Котельников Г.Р. Технология катализаторов дегидрирования некоторые проблемы оптимизации. // Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Сб. Докладов 3-й конф. РФ.- Ярославль.: 1996.-С.90-110.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Богдан В.И., Казанский В.Б.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

Как известно, кислотно-каталитические превращения углеводородов осложняются быстрой дезактивацией катализаторов в результате отравления поверхности катализатора продуктами уплотнения. Катализаторы, потерявшие активность вследствие блокировки поверхности тяжелыми продуктами, регенерируют в основном путем выжигания кокса кислородом воздуха при 500-700 °С.

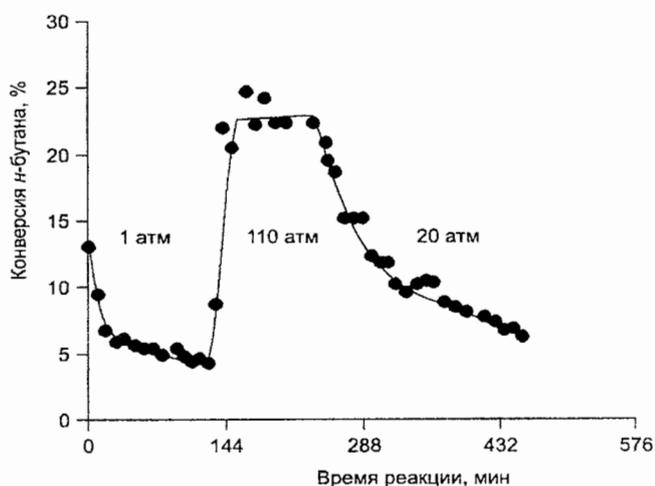


Рис. 1. Изменение конверсии *n*-бутана на HSiWO/TiO₂ при температуре 260 °С от условий реакции: газовая фаза – сверхкритический бутан – газовая фаза.

В последние 10-15 лет суперкритические жидкости, в основном, сверхкритический CO₂, применяют в качестве растворителей при проведении каталитических реакций. Это способствует увеличению времени жизни катализаторов благодаря уникальной растворяющей способности сверхкритического растворителя [1-3].

Обычно изомеризацию легких алканов, в частности, *n*-бутана, проводят на платинированном катализаторе на основе хлорированной окиси алюминия или добавлением малых количеств Cl-содержащих соединений в реакционную массу, а также в присутствии водорода и нанесенных металлов VIII группы [4].

Нами был использован принципиально новый подход к увеличению срока жизни катализатора, содержащего только кислотную функцию – проведение данной реакции в сверхкритических реагентах [5, 6], в отсутствие водорода в реагентах и благородных металлов на катализаторе. Исследование реакции изомеризации *n*-бутана проводили на

сульфатированном цирконии SO_4/ZrO_2 , нанесенных на оксид титана гетерополикислотах Кеггеновской структуры $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPWO), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiWO) и цеолите Н-морденит. Сравнительное изучение превращения в газовой фазе и сверхкритическом *n*-бутане показало, что в сверхкритическом субстрате дезактивации катализатора не происходит. Кроме того, циклические испытания катализатора HSiWO/TiO₂ в газовой фазе, суперкритике и повторно в газообразном бутане приводили к полной его регенерации (рис. 1).

Аналогичные закономерности наблюдались при проведении реакции олигомеризации бутиленов в сверхкритических условиях. Конверсия бутиленов на WO_3/TiO_2 в газовой фазе при давлениях 2 и 20 атм быстро уменьшается. Перевод режима реакции в сверхкритический приводит к регенерации катализатора и стабилизации его активности продолжительное время на высоком уровне (рис. 2).

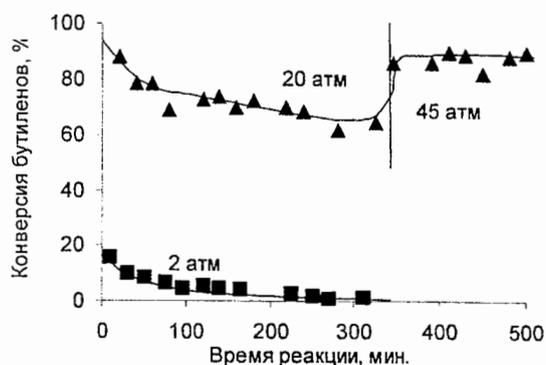


Рис. 2. Олигомеризация бутиленов при температуре 165 °С в газовой и сверхкритических условиях протекания реакции.

Таким образом, использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций, сопряженных с быстрой дезактивацией катализаторов в результате отложения продуктов уплотнения, обеспечивает регенерацию катализаторов *in situ* и их высокую активность и стабильность.

Авторы выражают благодарность программам фундаментальных исследований Президиума РАН и Президента РФ (проект 1745.2003.03) за финансовую поддержку.

1. M.C. Clark, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 2369.
2. A. Baiker, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453.
3. J.A. Darr, M. Poliakoff., *Chem. Rev.* 1999, 99, 495.
4. K.J. Ware, A.H. Richardson, *Hydrocarbon Process.* 11 (1972) 161.
5. V.I. Bogdan, T.A. Klimenko, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, *Europacat VI*, Innsbruck, Austria, 2003.
6. V.I. Bogdan, T.A. Klimenko, L.M. Kustov, V.B. Kazansky, Submitted in *Appl. Catal.*, 2003.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Восмериков А.В., Ечевский Г.В.¹, Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е.,
Журавкова М.Ф., Коденев Е.Г.¹

Институт химии нефти СО РАН, Томск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Неоокислительной конверсии метана на Мо/ZSM катализаторах в последние годы уделяется большое внимание [1-4]. Исследование данного процесса представляет значительный интерес как с точки зрения эффективного способа утилизации природного газа в ценное нефтехимическое сырье, так и с точки зрения решения сложной задачи катализа, связанной с активацией метана, как наиболее стабильной и симметричной молекулы. Усилия исследователей в данной области направлены как на разработку более эффективных катализаторов, оптимизацию условий процесса, исследование активной фазы и механизма реакции, так и на изучение природы углеродных отложений и их роли в данном процессе. В связи с этим методом термического анализа изучен процесс коксообразования и природа коксовых отложений, образующихся на модифицированных молибденом цеолитах в процессе дегидроароматизации метана.

Для изучения процесса коксообразования и природы образующихся продуктов уплотнения путем сухого механического смешения в вибромельнице в течение 2 ч с последующим прокаливанием при температуре 540 °С в течение 6 ч были приготовлены катализаторы, содержащие в качестве активного носителя высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 и оксид молибдена (MoO₃) или наноразмерный порошок (НРП) Мо. Деактивацию образцов проводили в процессе неоокислительной конверсии метана в течение 2 ч при температуре реакции 750 °С, объемных скоростях 250–1500 ч⁻¹ и атмосферном давлении. В испытаниях использовались цеолиты с силикатными модулями (M) 30, 40 и 80, содержание в них MoO₃ или НРП Мо составляло 6,0 % мас. Нанопорошок Мо получали методом электрического взрыва проводника в среде аргона (средний размер частиц 70 нм). Исследование зауглероженных образцов проводили на дериватографе-С фирмы MOM (Венгрия) в интервале 20-1000 °С. Навеску образца (400-500 мг) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 10 град/мин.

Проведенные исследования показали, что при малых временах контакта дезактивация образцов происходит намного быстрее, и при этом образуется высококонденсированный кокс, плотно блокирующий активные центры на поверхности катализаторов. В результате этого при повышенных объемных скоростях (1500 ч^{-1}) время стабильной работы катализаторов в процессе конверсии метана в ароматические углеводороды не превышает 3 ч, тогда как при 500 ч^{-1} они стабильно работают в течение не менее 6 ч.

По своей природе кокс, формирующийся в процессе превращения метана на модифицированном нанопорошком Mo и MoO_3 цеолите, отличается незначительно, о чем свидетельствует близкое расположение максимумов пиков форм выгорания кокса на кривых ДТА. Наибольшие отличия наблюдаются в количестве присоединенного кислорода и соответственно в положении максимумов на кривых ДТГ. Установлено, что за одинаковое время работы на катализаторе, содержащем НРП Mo, образуется почти в 2 раза меньше кокса, чем на цеолите с добавкой MoO_3 .

Образующийся на содержащих нанопорошок Mo цеолитах с $M=30$ и 40 кокс по своей природе очень близок и его выгорание происходит в одну стадию с максимумами на кривых ДТА в обоих случаях при температуре $485 \text{ }^\circ\text{C}$. Очень близки их экзотермические максимумы на кривых ДТА – соответственно при 480 и $475 \text{ }^\circ\text{C}$. На катализаторе с силикатным модулем 40 образовалось меньше всего кокса, и он удаляется при более низкой температуре, чем с высокомодульного образца ($M=80$). Невысокая скорость образования кокса на цеолите с $M=40$ по сравнению с другими катализаторами обуславливает его более стабильную работу.

На основании проведенных термических исследований зауглероженных в процессе конверсии метана Mo-содержащих цеолитных катализаторов установлено, что наименьшее количество кокса образуется на цеолите с силикатным модулем 40 , содержащем $6,0 \%$ нанопорошка Mo ($4,0 \%$ в пересчете на металл), при объемной скорости подачи сырья 750 ч^{-1} и температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Образующийся на данном образце кокс характеризуется относительно невысокой степенью поликонденсации, и его практически полное удаление в процессе окислительной регенерации происходит при температурах, не вызывающих разрушение кристаллической структуры цеолита.

Литература

1. Yide Xu, Liwu Lin // Applied Catalysis A: General. 1999. V.188. P. 53.
2. Шетиан Лю, Линшенг Ванг, Рюитиро Ониси, Масару Ишикава // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 148.
3. Young-Ho Kim, Richard W, Borry III, Enrique Iglesia // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 35-36. P. 405
4. Yuying Shu, Masaru Ichikawa // Catalysis Today. 2001.V. 71. P. 55.

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ МЕЖРЕГЕНЕРАЦИОННОГО ПРОБЕГА КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРООЧИСТКЕ БТК-ФРАКЦИИ ПИРОКОНДЕНСАТА

Газимзянов Н.Р., Довганюк В.Ф., Елин О.Л.¹, Лахман Л.И.², Цветков В.В.³

ООО "АЛВИГО-М", Москва

¹*ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават*

²*ОАО ВНИИОС, Москва*

³*ОАО "Ангарский завод полимеров", Ангарск*

E-mail: N_Gazim@mail.ru

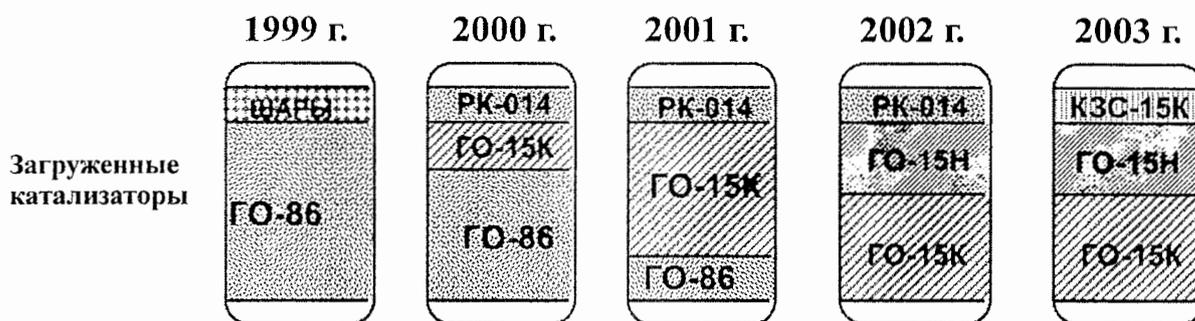
Бензол-толуол-ксилольная (БТК) фракция, выделяемая из жидких продуктов пиролиза (пироконденсата), является сырьем установок производства бензола, действующих в составе комплекса получения этилена (ЭП) и характеризуется высоким содержанием сернистых (в основном, тиофена и его гомологов) и непредельных соединений (как олефиновых, так и диеновых). Высокое содержание диеновых углеводородов, а также смол способствует ускоренному образованию полимерных отложений и кокса на теплообменной аппаратуре и катализаторах. Одной из стадий гидрогенизационной переработки БТК-фракции в производстве является ее гидроочистка. Традиционно на отечественных установках получения бензола на этой стадии используется Co-Mo/Al₂O₃ катализатор ГО-86. Для повышения эффективности работы катализатора гидроочистки путем увеличения срока его межрегенерационного пробега на заводе «Мономер» ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» поэтапно были проведены следующие мероприятия.

- 1) Замена катализатора ГО-86 на более активный катализатор ГО-15.
- 2) Применение более эффективного способа сульфидирования.
- 3) Двухслойная загрузка Ni-Mo/Al₂O₃ (ГО-15Н) и Co-Mo/Al₂O₃ (ГО-15К).
- 4) Использование катализатора защитного слоя КЗС-15К.

Применение высокоактивного катализатора ГО-15 и эффективного способа сульфидирования позволило существенно снизить температуру процесса (рис.1): с 320 °С (для ГО-86 – 2000 г.) до 230 °С (для ГО-15 – 2002 и 2003 г.г.). В результате уменьшилось количество полимерных отложений, определяющих величину срока межрегенерационного пробега. Изменился также и характер полимерных отложений. Теперь для восстановления исходной активности достаточно проведения водородной термообработки (водородная регенерация), длительность которой существенно короче окислительной газо-воздушной регенерации. Кроме того, снижение температуры процесса позволило уменьшить потери ароматических углеводородов (прежде всего, бензола и толуола).

Похожие мероприятия с похожими результатами были также проведены на установке «Пиротол» ОАО «Ангарский завод полимеров».

Сравнительные показатели работы катализаторов гидроочистки на 2-ой ступени гидрирования БТК – фракции (завод «Мономер»)



Температура, °С (вход/выход)	315-320/ 380-390	315-320/ 380-390	270-280/ 340-350	230-240/ 300-310	220-235/ 260-300
Прирост циклогексана, %	1	1	0,7	0,4	0,3
Срок межрегенерационного пробега, мес.	3 - 4	6	8	11	11

**СНИЖЕНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ «ПРОГНОЗ»**

Галушин С.А., Полубоярцев Д.С., Мельник Д.И.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: bird@tpu.ru

Методология системного анализа позволяет обобщить многолетний опыт эксплуатации катализаторов риформинга и, тем самым, повысить уровень их эксплуатации.

Такой подход позволил нам систематизировать изучение физико-химических закономерностей дезактивации катализаторов по данным их промышленной эксплуатации. С этой целью мы ввели понятие «текущей», «прогнозной» и «оптимальной» активности катализатора. Текущая активность рассчитывается как отношение:

$$Akt = \frac{100 - dT}{100},$$

где dT – изменение температуры, компенсирующее изменение активности, 100 – температурный интервал процесса.

«Прогнозная» активность рассчитывается по скорости дезактивации катализатора.

«Оптимальная» активность рассчитывается из условия равновесия реакций коксообразования и саморегенерации, протекающих на Pt-центрах.

Изменение констант скоростей протекающих реакций вследствие закоксовывания кислотных и металлических центров при построении модели учитывается через функцию дезактивации:

$$K'_{jm} = K_{jm} \cdot F_m$$

$$K'_{jk} = K_{jk} \cdot F_k$$

где K_{jm}, K_{jk} – константы скоростей стадий, протекающих на металлических и кислотных центрах закоксованного катализатора соответственно;

F_m, F_k – функции дезактивации металлических и кислотных центров катализаторов:

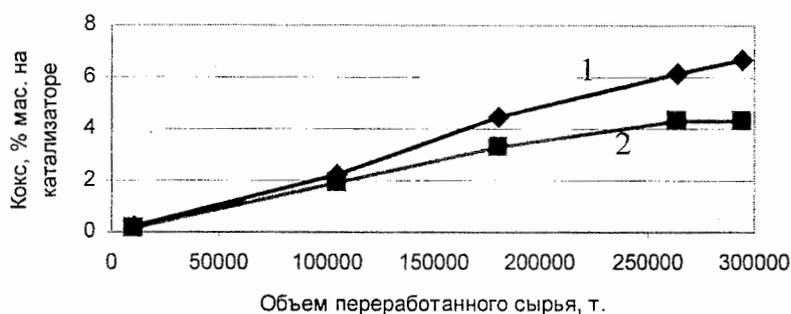
$$F_m = A_m \cdot e^{-b_m \cdot C_k}$$

$$F_k = A_k \cdot e^{-b_k \cdot C_k},$$

где A_m, A_k, b_m, b_k – параметры дезактивации (коэффициент отравления), определяемые из экспериментальных данных;

C_k – концентрация кокса на катализаторе (определяется из уравнений основных реакций, т.к. кокс – продукт реакции).

По изменению констант скоростей реакций, протекающих на поверхности катализатора вследствие дезактивации кислотных и металлических центров, а также в регенерационных процессах можно судить о его селективности и стабильности.



Отклонение от оптимальной активности катализатора, которое можно регулировать с использованием компьютерной программы, приводит к сдвигу равновесия реакций уплотнения в сторону образования коксогенных структур. На рисунке приведена зависимость накопления кокса на катализаторе в последней ступени риформирования на установке ЛГ-35-8/300Б при работе на оптимальной активности (кривая 1) и реальный режим (кривая 2). Работа на оптимальной активности позволит снизить коксообразование на 2-4 %.

**ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА Y В
МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Булучевская Л.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: doronin@incat.okno.ru

Каталитический крекинг является основным процессом, позволяющим увеличить глубину переработки нефти, обеспечить получение высокооктанового компонента бензина и сырья для нефтехимической промышленности. Отборы продуктов крекинга и их качество в значительной степени зависят от свойств используемого катализатора, в частности, от катионного состава цеолита и химического состава матрицы.

В работе проведено исследование термостабильности и деалюминирования цеолита в матрицах различного химического состава при гидротермальных обработках, имитирующих условия эксплуатации катализаторов крекинга в промышленных установках.

В качестве исходных компонентов при приготовлении образцов катализаторов использовались: катион – декатионированная форма цеолита (НРЗЭУ), природный монтмориллонит в кальциевой форме, золь оксида кремния, аморфный алюмосиликат и пересажженный гидроксид алюминия.

Исследования проводились на синтезированных модельных образцах, содержащих 25 % масс. смешанной катион – декатионированной формы цеолита и 75 % масс. соответствующей матрицы. Образцы подвергались термопаровой обработке в течение 6 часов в 100 % водяном паре в диапазоне температур 500 -775 °С.

Степень кристалличности цеолита после термопаровых обработок оценивалась методами рентгеновской дифракции и по адсорбции азота оценкой объема доступных микропор. Степень деалюминирования цеолита (решеточный модуль) рассчитывалась из данных РФА по параметру решетки цеолита.

В таблице 1 приведена относительная кристалличность цеолита в различных матрицах в зависимости от температуры паровой обработки. Как видно из таблицы, наибольшей термостабильностью обладает цеолит в матрице из аморфного алюмосиликата. Матрица из оксида алюминия не обеспечивает сохранение высокой кристалличности цеолита во всем изученном температурном интервале (550-775 °С).

Матрица из оксида кремния, так же как и оксид алюминия, существенно снижает кристалличность цеолита, но в области температур обработки 750-775 °С кристалличность цеолита в присутствии оксида кремния остается достаточно высокой. Монтмориллонит слабо влияет на характер изменения кристалличности цеолита при прокаливании по сравнению с цеолитом без матрицы.

Таблица 1. Относительная кристалличность цеолита (в %) в различных матрицах в зависимости от температуры

Компонент катализатора	Температура обработки водяным паром, °С	
	750	775
Цеолит	52	25
Оксид алюминия	43	15
Алюмосиликат	82	69
Монтмориллонит	45	35
Оксид кремния	59	51

Кальциевая форма монтмориллонита, оксид алюминия и оксид кремния в меньшей степени способны к перераспределению катионов натрия, и термостабильность цеолита в таких матрицах ниже, чем для матрицы из аморфного алюмосиликата.

Решеточный модуль цеолита в матрицах различного химического состава при термопаровых обработках также существенно отличается. Степень деалюминирования цеолита определяется содержанием алюминия в используемой матрице. Соответственно, наименьшее деалюминирование цеолита наблюдается для матрицы из оксида алюминия, а высокая степень деалюминирования цеолита наблюдается для матрицы из оксида кремния.

Данные по кристалличности цеолита и его степени деалюминирования сопоставлены с каталитическими свойствами синтезированных образцов.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ИЗОТОПНОГО
ОБМЕНА В МОЛЕКУЛАХ ВОДОРОДА И СО**

Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Бреева Н.В., Быстрова О.С.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва**E-mail: olga_boeva@mail.ru*

Изменение каталитической активности катализаторов изотопного обмена в молекулах водорода и СО не связано с действием каталитических ядов, вносимых с недостаточно хорошо очищенными реагирующими веществами. Чистота их предельно высокая, поскольку указанные реакции являются промежуточными стадиями процессов получения тяжелых изотопов водорода и углерода методом низкотемпературной ректификации водорода и СО. Ректификацией жидкого водорода на первой ступени можно получить лишь продукт с содержанием 50 % дейтерия в виде молекул HD, поскольку молекулы D₂ в природе отсутствуют. После этого необходимо провести каталитическое разложение: 2HD = H₂ + D₂, и подвергнуть полученную смесь дальнейшей ректификации. Ректификацией СО можно получить продукт с содержанием 92 % ¹³C, поскольку в кубе накапливаются молекулы ¹²C¹⁸O, разбавляющие продукт. Необходимо провести каталитическое уравнивание ¹²C¹⁸O + ¹³C¹⁶O = ¹³C¹⁸O + ¹²C¹⁶O, увеличив количество самых тяжелых и самых легких молекул для дальнейшей ректификации. Для первой реакции применяются переходные металлы (на носителях), такие, как Pd, Pt, Ni, причем на практике разложение HD проводили при комнатной температуре, нагревая и снова охлаждая поток газа до 20 К. Для второй реакции могут применяться как нанесенные металлы – платиноиды, так и оксиды (ZnO, ZrO₂ и т.п.), реакцию проводят при повышенных температурах.

Явление отравления никелевых катализаторов водородом для реакций H₂ – D₂ обмена и орто-пара конверсии водорода было замечено еще в конце 50-х годов 20-го века. В наших работах реакция H₂ – D₂ обмена была исследована на многих металлах (Ni- пленках, Cu-Ni сплавах, пленках РЗМ и их сплавах с Cu, нанесенных Ni и Ru катализаторах) в широком интервале температур – от 66 до 373 К. Подробно рассмотрены 3 вида механизмов обмена, преобладающих в разных температурных интервалах. Показано, что в интервале температур ~140 – 300 К преобладает механизм Ридила с участием молекулярно адсорбированного водорода. Прогрев металлов в

водороде максимально способствует его диссоциативной адсорбции, вследствие чего на пленках может полностью исчезнуть обмен по механизму Ридила, т.е. в этом температурном интервале происходит снижение каталитической активности. Зато такая обработка приводит к стабилизации механизма обмена при сверхнизких температурах (механизм Eley), снижению и без того низкой энергии активации почти до 0. Это позволяет в перспективе проводить разложение HD при температуре ректификации водорода (20 К). Таким образом, вместо понятия «отравление» водородом следует ввести понятие «управление механизмами обмена» посредством прогрева в водороде.

На оксидных и низкопроцентных нанесенных родиевых катализаторах изотопного обмена в молекулах CO также существуют 2 механизма обмена – низкотемпературный и высокотемпературный с переходной областью в интервале 300 – 500 К. Показано, что в низкотемпературной области активность катализаторов со временем падает под действием CO с разной скоростью на различных катализаторах. Это связано с постепенной перестройкой адсорбционного слоя и перехода менее прочных форм CO, ответственных за обмен по низкотемпературному механизму, в более прочные формы. Отравление является обратимым: прогрев с откачкой или продувкой инертным газом приводит к восстановлению низкотемпературной активности катализатора. Показано, что в многокомпонентных цементных катализаторах низкотемпературной конверсии CO (производство НИАП, лаб. Е.З. Голосмана) существуют композиции, замедляющие процесс этой перестройки, позволяя проводить обмен при комнатной температуре. В высокотемпературной области отравления оксидных и низкопроцентных родиевых катализаторов не происходит. Однако на высокопроцентных – 5 % и 10 % Rh/Al₂O₃ обмен идет лишь по высокотемпературному механизму, и при T>350 К на металле протекает реакция диспропорционирования CO с образованием CO₂ и зауглероживанием поверхности. Такое отравление делает невозможным их применение.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Минатома РФ и Минобразования РФ по программе «Научно-инновационное сотрудничество» (грант 3.08-04)

**ПРИРОДА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ
ДЕЗАКТИВАЦИИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

Захарченко Н.И.

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков

E-mail: al_gor_res@mail.ru

Исследованы оксидные катализаторы систем $Fe_2O_3 - Me_xO_y$, где $Me - Zn, Cd, Co, Ni, Li, Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Sc, Y, La, Ce, Pb, Cr, Bi, Mn$ в процессе высокотемпературного окисления аммиака. Показано, что контакты в процессе работы под влиянием реакционной среды подвергаются дезактивации со снижением селективности по оксиду азота (II) и падением предельной напряженности по аммиаку [1, 2]. Интенсивность дезактивации возрастает с увеличением температуры процесса.

Методами РФЭС и электронной микроскопии установлено, что поверхностные слои катализаторов испытывают структурно-фазовые превращения с образованием кластеров с уменьшенным содержанием кислорода и с локальными фазовыми изменениями. Наблюдаются процессы рекристаллизации и снижения удельной поверхности катализаторов. Рассмотрена динамика структурно-фазовых превращений поверхности и объема катализаторов со временем их работы при повышенных температурах. Показано влияние дефектов структуры оксидных систем, в частности, анионных кислородных вакансий, на их структурно-фазовые превращения.

Методами масс-спектрометрии, программированной термодесорбции и ИКС исследовано взаимодействие катализаторов с компонентами реакционной смеси. Предложен механизм окисления аммиака на оксидах, включающий диссоциативную адсорбцию кислорода и превращение аммиака на поверхности в $N_{алс}$. Рекомбинация двух $N_{алс}$ приводит к образованию N_2 , а взаимодействие $N_{алс}$ с $O_{алс}$ – к получению и десорбции NO. Показано, что окисление аммиака принадлежит к структурно-чувствительным процессам. Механизм реакции объясняет корреляцию селективности катализаторов с энергией связи адсорбированного кислорода, со структурно-фазовыми изменениями контактов. Рассмотрены рекомендации по стабилизации химического и фазового составов катализаторов, их структурных и каталитических свойств [1-3].

Литература

1. Захарченко Н.И. Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, Вып. 9. С. 1494-1499.
2. Захарченко Н.И. Журн. физич. химии. 2002. Т. 76, № 7. С. 1213-1220.
3. Захарченко Н.И., Середенко В.В. Катализатор для окисления аммиака. Патент Украины. 2000, №35424 А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ C₁-C₃

Карташов Л.М., Флид М.Р., Котарева И.А., Трегер Ю.А.

*Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт «Синтез» с КБ", Москва
E-mail: mflid@newmail.ru*

Перспективным методом утилизации хлорорганических отходов является их переработка методом каталитического гидродехлорирования /1/. Полученные продукты (углеводороды и хлористый водород) можно использовать в хлорорганическом синтезе /2/ или в качестве топлива (углеводороды). Одной из основных проблем процесса является дезактивация катализаторов.

Исследованы процессы и подобраны катализаторы для процессов гидродехлорирования хлоруглеводородов C₁- C₃, являющихся отходами крупнейших хлорорганических производств. В качестве катализаторов, в основном, были использованы каталитические системы на основе палладия и никеля.

Варьирование условий ведения процесса значительно влияет на результаты процесса /2/, в том числе и на стабильность работы катализаторов. Установлено, что наиболее стабильно работают каталитические системы с высоким содержанием металла в условиях подачи большого избытка водорода. Реализация этого варианта приводит к полному дехлорированию подаваемого сырья и получению предельных углеводородов.

При переработке смеси хлоруглеводородов C₂ катализатор, содержащий 1 % (масс.) палладия, стабильно проработал в течение 300 часов при соотношениях H₂: C₁ = 3-4:1 (мол). Установлена возможность 100 % конверсии хлоруглеводородов C₂ при селективном образовании этана. Полученная смесь HC₁, этана и избыточного H₂ может быть использована в качестве топлива (после отделения HC₁). Разработанные катализаторы целесообразно использовать для переработки реальных отходов, состоящих из смеси хлоруглеводородов и хлоруглеродов C₁-C₆.

Другим направлением является разработка катализаторов селективного получения олефинов (этилена и пропилена) в процессе гидродехлорирования хлоруглеводородов C₂ и C₃, соответственно. Полученные олефины вместе с HC₁ могут быть использованы в производстве винилхлорида и эпихлоргидрина.

УДД-12

Для получения олефинов в качестве продуктов процесса гидродегидрохлорирования необходимо использовать катализаторы с невысоким содержанием металла, использовать низкое соотношение $H_2:C_1$ и повышать температуру процесса. Это, однако, приводит к обострению проблемы дезактивации катализаторов, связанной, в первую очередь, с их зауглероживанием /3/.

Для обеспечения стабильной работы катализаторов на основе палладия в условиях избирательного (80-95 %) получения этилена при гидродегидрохлорировании хлоруглеводородов C_2 подобраны режимы предварительной обработки катализатора водородом и сульфидом водорода. Полученные каталитические системы сохраняли каталитическую активность в исследованном интервале (50 часов) при оптимальном времени контакта 10 с и температуре 300 °С, в то время как на необработанных катализаторах конверсия хлоруглеводородов C_2 падала в 2-3 раза за 6-8 часов работы.

Отработана экспресс-методика определения стабильности работы катализаторов. При исследовании использована нагрузка на катализатор, увеличенная по сравнению с оптимальной примерно в 100 раз (время контакта около 0.1 с), и повышенная температура (350 °С). Работа в таком режиме имитирует работу начального ("лобового") слоя катализатора. В этих условиях установлено отсутствие дезактивации катализаторов в течение 60 часов. Можно полагать, что в оптимальных условиях по нагрузке катализатор сохранит каталитическую активность не менее 5000 – 6000 час. Дальнейшие исследования подтвердили это.

Известно, что хемосорбция HC_1 снижает активность катализаторов гидродегидрохлорирования, что может способствовать стабилизации их работы. Ввиду этого исследован процесс гидродегидрохлорирования на катализаторах, предварительно обработанных HC_1 . Установлено, что такого рода обработка не привела к стабилизации работы использованных каталитических систем.

Установлено, что при переработке хлоролефинов $C_2 - C_3$, входящих в состав реальных отходов, заметно усиливается зауглероживание катализаторов (по сравнению с гидродегидрохлорированием хлорпарафинов). Ввиду этого для продления срока службы катализатора желательно провести предварительное хлорирование отходов, при котором хлоролефины превратятся в хлорпарафины.

Литература:

1. В.В. Лунин, Е.С. Локтева, Известия Академии наук, Серия химическая, 1996, № 7, с. 1609-1624.
2. Л.М. Карташов, Т.В. Чернышева, Л.Н. Занавескин и др., Хим. пром., 1996, № 6, с. 386-390
3. И.В. Мишаков, Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, Катализ в промышленности, 2002, № 4, с. 33-39.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА КЛАУСА АО-МК-2

Катаев М.П., Бабкин М.В., Аврамов В.В., Калинкин П.Н.¹, Новопашина В.М.¹,
Коваленко О.Н.¹, Кундо Н.Н.¹, Егоров В.Н.², Платонов О.И.², Тарасов Н.А.²

ГРЭС-24, Новомичуринск

¹Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

²ЗАО «Русская металлургическая компания», Магнитогорск

E-mail: kalinka@ngs.ru

Цель данной работы – исследование влияния факторов, вызывающих дезактивацию катализаторов – сульфатации, гидротермального старения и отложения углеродных соединений – на активность и физико-химические характеристики нового отечественного промышленного катализатора основного слоя процесса Клауса в сравнении с наиболее распространенными в России катализаторами CR и DR (Франция). Характеристики катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики исследованных алюмооксидных катализаторов основного слоя
процесса Клауса

Марка катализатора	АО-МК-2	CR	DR
Удельная поверхность, м ² /г	270	340	300
Общий объем пор, см ³ /г	0.5	0.4	0.45
Сопротивление раздавливанию, Мпа	16	15	15
Насыпная плотность, г/см ³	0.76	0.77	0.75

Результаты лабораторных испытаний катализаторов АО-МК-2 DR и CR при 220 °С и объемной скорости 7200 ч⁻¹, представленные на рис. 1, показали, что катализатор АО-МК-2 не уступает по активности зарубежным аналогам и более устойчив к сульфатации.

Опытно-промышленную эксплуатацию катализатора АО-МК-2 осуществляли в реакторе Клауса цеха сероочистки коксового газа Магнитогор-

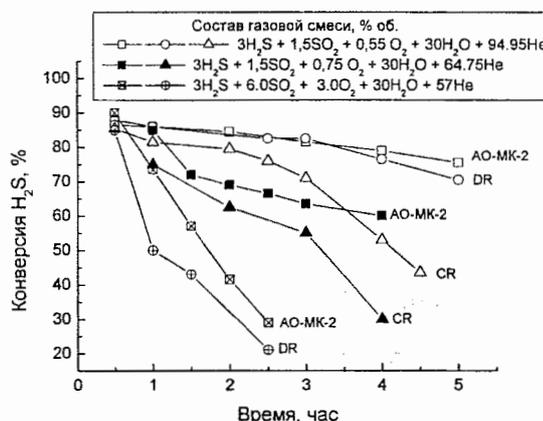


Рис. 1. Зависимости конверсии сероводорода от времени реакции.

УДД-13

ского металлургического комбината, перерабатывавшем газ (% об.): $(0,47 \pm 0,16)\text{SO}_2$; $(0,51 \pm 0,08)\text{COS}$; $(1,15 \pm 0,33)\text{H}_2\text{S}$; $(4,6 \pm 0,8)\text{CO}$; $(26,6 \pm 3,3)\text{CO}_2$; $(3,6 \pm 1,1)\text{H}_2$; $(62,5 \pm 3,5)\text{N}_2$, содержащий $10\text{-}30 \text{ г/м}^3$ элементарной серы и $120 \text{ г/м}^3 \text{H}_2\text{O}$, при объёмной скорости $\sim 2000 \text{ час}^{-1}$ в диапазоне температур $230 \div 270 \text{ }^\circ\text{C}$. Активность катализатора оценивали с учётом состава перерабатываемого газа, определяемого фактором: $\gamma = ([\text{H}_2\text{S}] + [\text{COS}]) / [\text{SO}_2]$. Результаты испытаний представлены на рис. 2. В образце катализатора после испытаний было определено количество сульфатов и углерода на поверхности, оценено изменение удельной поверхности и пористой структуры катализатора из-за блокировки поверхности и пор серой и углеродистыми отложениями, а также вследствие гидротермической деструкции.

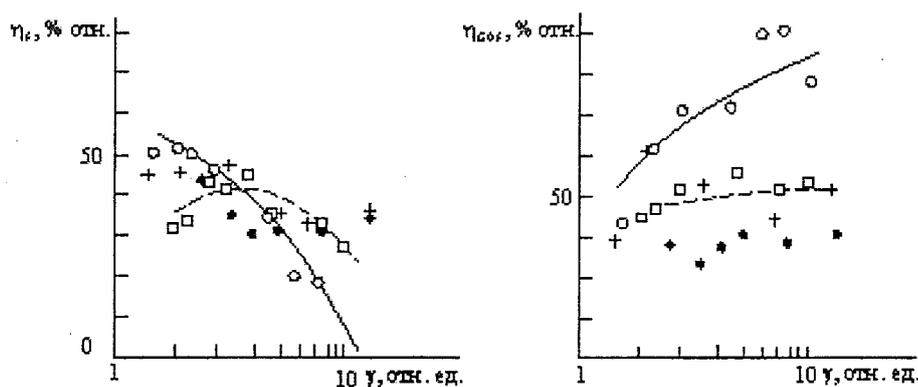


Рис. 2. Зависимость конверсии серосодержащих компонентов (η_s) и COS (η_{cos}) от состава газа (γ)

Старение катализатора АО-МК-2 в процессе эксплуатации проявляется снижением конверсии карбонилсульфида η_{cos} , наблюдаемым во всём рабочем диапазоне составов γ , при сохранении конверсии H_2S и общей конверсии серосодержащих компонентов η_s (рис. 2). Повышение температуры до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (13-14.11.2003) даёт частичную регенерацию катализатора АО-МК-2, вследствие удаления серы из микропор и частичного разложения поверхностных сульфатов, что иллюстрирует на рис. 2 сравнение конверсии серооксида углерода η_{cos} за разные периоды обследования: 07.04-20.04.2003 (○); 21.04.-12.05.2003 (+); 17.10.-12.11.2003 (●) и после регенерации 15.11.-14.12.2003 (□).

Значение константы скорости K в кинетическом уравнении расходования сероводорода $d[\text{H}_2\text{S}]/dt = K[\text{H}_2\text{S}][\text{SO}_2]^{0,5}$ при наблюдаемых степенях конверсии $\eta_{\text{H}_2\text{S}} \approx 40 \%$ и фактических концентрациях H_2S составляют: $K_{\text{АО}} \sim 8 \text{ м}^{3/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$, что почти вдвое превышает значения константы скорости конверсии на катализаторах CR и DR ($K_{\text{DR,CR}} \leq 5,0 \text{ м}^{3/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$) [1].

Таким образом, отечественный алюмооксидный катализатор АО-МК-2 процесса Клауса не уступает зарубежным аналогам и вполне отвечает своему назначению.

Литература

1. Егоров В.Н., Платонов О.И., Тарасов Н.А., Чистяков Н.П. Катализ в промышленности.-2002. - №1. - С.17-22.

МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА

Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет, Чебоксары

E-mail: koltsov@chuvsu.ru

В работах [1, 2] исследованы критические явления типа множественности стационарных состояний (МСС) для реакций, протекающих на катализаторах постоянной активности. Эти исследования, проведенные с использованием критерия МСС [3], позволили установить и систематизировать простейшие двух-трех- и четырехстадийные механизмы, описывающие различные формы проявления МСС [4]. Представляет интерес проведение подобных исследований для реакций с изменяющейся активностью катализатора, поскольку большинство промышленных процессов протекает с дезактивацией катализаторов. В [5] показано, что двухстадийная линейная по промежуточным веществам реакция при дезактивации катализатора характеризуется возрастанием времени релаксации. В [6, 7] установлено, что увеличение нелинейности стадий в двухстадийных механизмах приводит к МСС и возникновению различных ее форм (S – образных гистерезисов, самопересечений и изломов). В [4] показано, что при переходе от двухстадийных к многостадийным механизмам последние могут описывать МСС при меньшей молекулярности составляющих стадий. Этот результат был получен для реакций, протекающих на катализаторах с постоянной активностью. В данном сообщении приведены результаты исследования трех- и более стадийных схем с целью установления механизмов, описывающих критические явления типа МСС для реакций, протекающих на катализаторах переменной активности.

Литература

1. Кольцов Н.И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т.62. №11. С.2639.
2. Koltsov N.I. and Keil F.J. // Hungarian Journal of Indust. Chem. 2001. V.29. №1. P.27.
3. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // ДАН. 1988. Т. 302. № 1. С.126.
4. Кольцов Н.И. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т.36. №1. С.51.
5. Кольцов Н.И. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т.30. №5. С.57.
6. Koltsov N.I. and Fedotov V. Kh. // Surface Science. 1988. V. 206. №3. P. 518.
7. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 53. №7. С.1966.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ПРОЦЕССАХ
РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**Кунин А.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново**E-mail: smirnov@isust.ru, tis@isust.ru*

Катализаторы, содержащие соединения ванадия и хрома, широко применяются в целом ряде химико-технологических процессов (селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком, окисление SO_2 в производстве серной кислоты, конверсия CO водяным паром в производстве аммиака и др.). Из-за происходящей при этих процессах дезактивации катализаторов, на предприятиях накоплен большой объем отработанных контактов, который, с одной стороны, представляет экологическую опасность для окружающей среды, а с другой – является запасом ценного сырья. Например, катализатор АВК-10М, как свежий, так и отработанный содержит до 15 % оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 и около 1 % оксидов марганца в пересчете на MnO_2 . Дезактивированные катализаторы, используемые в процессе высокотемпературной конверсии CO , содержат до 9 % оксида хрома в пересчете на Cr_2O_3 и до 2 % оксида меди на CuO . Поэтому вопрос регенерации и вторичного использования этих контактов, как с экологической, так и с экономической точки зрения, следует считать весьма актуальным.

В работе исследованы и выбраны оптимальные условия предварительного измельчения гранул отработанного катализатора с получением порошков, пригодных для последующей переработки.

С целью изучения влияния дисперсности частиц дезактивированного катализатора на степень растворения его компонентов, контакты измельчали 1 час в роliko-кольцевой вибромельнице VM-4 (100 % частиц менее 0,05 мм для катализатора АВК-10М), шаровой мельнице 5 часов (93 % частиц менее 0,05 мм для катализатора АВК-10М и 88 % для железо-хромового катализатора KS-201-2), ударно-молотковой мельнице VM-7 (1-2 % частиц менее 0,05 мм для катализатора АВК-10М и 3-4 % для железо-хромового катализатора KS-201-2), дезинтеграторной мельнице QC-114 (3-4 % частиц менее 0,05 мм для катализатора АВК-10М и 6-8 % для железо-хромового катализатора KS-201-2). При этом установлено, что при длительной (более 30 мин.)

обработке железо- хромовых контактов в вибромельнице происходит агрегирование порошков и “налипание” их на стенки измельчающего оборудования, что, в свою очередь, заметно снижает эффективность процессов измельчения и активирования.

Показано, что по дисперсности получаемых порошков измельчающее оборудование располагается в следующем порядке: роliko- кольцевая вибромельница, шаровая мельница, дезинтеграторная мельница QC-114, ударно-молотковая мельница VM-7.

Установлено, что при обработке контактов в шаровой, дезинтеграторной и ударно- молотковой мельницах изменения их субструктурных характеристик не происходит. При активировании же в вибромельнице уменьшается размер первичных частиц обрабатываемых контактов (с 19 до 11 нм для катализатора АВК-10М) и, одновременно с этим, возрастет значение среднеквадратичной микродеформации (с 0,7 до 0,9 % для катализатора АВК-10М).

Изучены процессы и разработана технология извлечения основных компонентов из отработанных катализаторов с помощью кислотных и щелочных растворов.

Установлено, что процесс растворения предварительно измельченного дезактивированного контакта рекомендуется проводить при температуре 75-85 °С. Причем процесс протекает в две стадии. На первой, которая продолжается 1-1,5 часа, растворяется, главным образом, активный компонент, а на второй стадии, продолжающейся 1,5-6 часов, уже носитель, который затем осаждается из раствора. На первой стадии с целью ускорения процессов растворения, повышения степени растворения рекомендовано применять ультразвук.

При этом следует отметить, что предварительная обработка дезактивированных контактов в вибромельнице приводит к повышению как степени, так и скорости растворения катализаторов, вследствие накопления в кристаллах дефектов различного рода в объеме и активных состояний на поверхности кристалла, которые, как известно, оказывают существенное влияние на реакционную способность твердых тел.

Проведены испытания активности регенерированных катализаторов в реакциях окисления, конверсии монооксида углерода, очистки технологических газов. Показано, что введение на ранних стадиях регенерации дезактивированных контактов от 20 до 50% чистого сырья приводит к тому, что по активности и селективности полученные катализаторы не уступают промышленным аналогам.

Предложена гибкая универсальная технологическая схема, позволяющая реализовать процесс регенерации дезактивированных ванадиевых (ИК-1-6, СВД, АВК-10-М), и хромсодержащих (СТК-1-5) катализаторов с минимальными затратами.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**Противень И.Н., Гончаров И.И., Савенков А.С.*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,**Харьков**E-mail: dnm@kpi.kharkov.ua*

Катализатор на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую активность и селективность по NO в процессе окисления аммиака, оксид алюминия при этом является текстурным промотором. Обеспечение стабильности работы катализатора в течение длительного времени требует изучения изменений его состава и структуры.

Для изучения процессов старения катализатора исследовали изменения его структуры и состава на различных этапах эксплуатации. Структуру катализатора контролировали методом электронной микроскопии, состав поверхности катализатора – методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Полученные данные сопоставляли со скоростью образования NO , которую определяли в разработанной нами термодесорбционной установке.

Кинетические исследования показали, что в течение первых 6 ч работы катализатора скорость образования оксида азота резко возрастает, затем проходит через максимум и выходит на плато с незначительным снижением в течение одного года эксплуатации. Наличие максимума свидетельствует о конкуренции процессов образования раскисленных участков, способствующих проведению реакции, и дезактивации катализатора. Электронно-микроскопические исследования показали, что свежеприготовленный катализатор состоит из зерен со структурой корунда, в процессе эксплуатации происходит перераспределение компонентов катализатора вследствие диффузии алюминия по границам зерен к поверхности. Данные масс-спектрометрического анализа показали, что в результате эксплуатации катализатора в течение 3 месяцев его приповерхностная область обедняется кислородом и обогащается алюминием.

Движущей силой диффузионного переноса алюминия на поверхность является различие в химических потенциалах оксидов алюминия и железа за счет меньшей поверхностной энергии Al_2O_3 . Обогащение поверхности оксидом алюминия приводит к блокированию активных центров, ответственных за каталитическое превращение аммиака в оксид азота N_2 . Срок эффективной работы катализатора можно продлить введением промоторов, замедляющих процесс диффузии, что является предметом дальнейших исследований.

ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМО-ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Романова Р.Г., Ламберов А.А.¹, Ситникова Е.Ю., Гильманов Х.Х.², Трифонов С.В.²

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*Казанский государственный университет, Казань*

²*ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск*

E-mail: rrg@kstu.ru

Катализаторы, содержащие в качестве активного компонента палладий, нанесенный на оксид алюминия, являются в настоящее время наиболее эффективными для использования в процессах гидрирования диеновых углеводородов. Одной из главных проблем, возникающих при эксплуатации данных катализаторов, является снижение их активности вследствие дезактивации. В литературе имеется ограниченное число работ, касающихся вопросов дезактивации для конкретных алюмопалладиевых катализаторов, работающих в реальных условиях, в то время как лучшее понимание явлений дезактивации необходимо для оптимизации условий проведения процесса, усовершенствования каталитических систем и для предупреждения преждевременного снижения активности катализатора.

Целью данной работы являлось исследование изменений основных характеристик катализатора (активности, микроэлементного состава, активной поверхности палладия и кислотно-основных свойств оксида алюминия) и выявление основных причин дезактивации алюмопалладиевого катализатора в процессе селективного гидрирования диеновых углеводородов в фракции C₅-C₉.

В работе проведено исследование изменений поверхности палладиевого катализатора в ходе его эксплуатации в процессе селективного гидрирования диеновых углеводородов в фракции C₅-C₉ с использованием ряда физико-химических методов: эмиссионной спектроскопии, калориметрии, дифрактометрии, ИК спектроскопии, кинетических кривых растворения палладия в хлороводородной кислоте, низкотемпературной адсорбции азота и хемосорбции кислорода. Рассмотрены и проанализированы причины изменения состояния палладия и кислотно-основных свойств оксида алюминия в катализаторе при его дезактивации.

УДД-17

Проведенные исследования показали, что в процессе эксплуатации палладиевого катализатора в реакторе селективного гидрирования происходят изменения элементного состава, дисперсности активного компонента и кислотно-основных свойств, а также пористой структуры катализатора, приводящие к снижению каталитической активности.

Причины дезактивации катализатора в верхних и нижних уровнях реактора имеют различную природу. Каталитическая активность верхних слоев катализатора преимущественно снижается за счет аккумуляции каталитических ядов: хрома, меди, магния, марганца, свинца, поступающих в реактор с сырьевым потоком. Кроме того, в процессе работы в верхних слоях катализатора происходит накопление железа, способствующее росту перепада давления в катализаторе.

Дезактивация катализатора нижнего слоя происходит большей частью за счет блокирования активных центров на поверхности катализатора, происходящего вследствие протекания побочных реакций. В результате этого происходит существенное изменение пористой структуры катализатора: уменьшается доля тонких пор, наблюдается смещение максимума для пор диаметром 125-145 Å в область пор диаметром 160 Å и уменьшение общего объема пор. Установлено, что в катализаторе, проработавшем в нижнем слое реактора, происходит уменьшение числа реакционноспособных частиц палладия на поверхности за счет их блокирования органическими отложениями, что приводит к снижению активности катализатора в процессе гидрирования пиробензина. Отмечено также возрастание числа основных центров на поверхности катализатора, по-видимому, за счет уменьшения числа Бренстедовских центров - это свидетельствует о том, что кислотные центры данного типа являются ответственными за процесс дезактивации катализатора.

В целом, все эти изменения приводят к снижению активности катализатора, причем скорость дезактивации катализатора верхнего уровня существенно ниже, чем скорость дезактивации катализатора нижнего уровня реактора, следовательно, основной причиной дезактивации катализатора является образование высокомолекулярных соединений на поверхности.

*Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32857) и фонда Министерства образования (проект УР.05.01.022).

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖФАЗОВЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ
ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ
ПОЛИХЛОРБЕНЗОЛОВ**

Симагина В.И., Стоянова И.В., Генцлер А.Г., Цыбуля С.В., Нецкина О.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Известно, что практическое применение жидкофазного каталитического гидрогенолиза – наиболее универсального и перспективного метода обезвреживания галогенорганических отходов – сдерживается проблемой дезактивации катализаторов [1, 2], поскольку одним из продуктов реакции является высокорреакционный хлористый водород. В данной работе проведено исследование по снижению дезактивации катализаторов путём введения агентов межфазового переноса, различных органических солей в присутствии биметаллических, нанесённых на углеродные носители, катализаторов (в основном, палладия, промотированного Pt, Co и Ni). Исследовано влияние природы межфазовых агентов, их концентрации на активность и стабильность катализаторов в реакции гидрогенолиза.

Жидкофазное гидродеchlorирование хлорбензола и гексахлорбензола и полихлорбифенилов проводили при температуре 50 °С и атмосферном давлении водорода в среде органических растворителей, в присутствии 50 % раствора КОН (для связывания HCl). Катализаторы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Получены ряды каталитической активности моно- и биметаллических катализаторов в реакции гидродеchlorирования хлорбензола и гексахлорбензола Pd-Pt/C > Pd/C > Pd-Co/C > Pd-Ni/C. Исследование дезактивации проводили с использованием Pd-Pt/C и Pd/C, где С – углеродный материал – Сибунит. Использовали образцы сибунита с удельной поверхностью 350-400 м²/г, плотностью - 1,8-1,9 г/см³ и объемом пор 0,4-1,0 см³/г, фракция – 0,1 см.

Показано, что использование (СН₃)₄N⁺Cl и (С₈Н₁₇)₄N⁺СН₃Cl позволяет проводить реакцию более эффективно, по сравнению с (С₂Н₅)₄N⁺Cl и (С₂Н₅)₄N⁺ОН. Учитывая доступность и дешевизну (СН₃)₄N⁺Cl, в дальнейшем все эксперименты проводили с использованием этого агента межфазового переноса. Найдены наиболее эффективные

УДД-18

мольные соотношения: катализатор/межфазовый агент, щелочь/межфазовый агент, которые обеспечивают более длительный срок работы катализатора без снижения его активности.

Исследовано влияние природы органических растворителей на скорость реакции гидрогенолиза. В качестве растворителей исследованы изооктан, толуол, смесь изооктан - изопропиловый спирт, смесь толуол - изопропиловый спирт. Показано, что наиболее эффективным является использование смеси толуола с изопропиловым спиртом.

Показаны преимущества введения агентов межфазового переноса для снижения дезактивации в реакции нуклеофильного замещения галогенов. На основании проведенного исследования предложен механизм действия межфазового агента. Предполагается, что адсорбирующийся на поверхности HCl , который является продуктом реакции, взаимодействует с щелочью, что приводит к быстрой регенерации поверхности катализатора. Межфазовые катализаторы, вероятно, ускоряют регенерацию катализатора, увеличивая скорость переноса гидроксильных групп щелочи от водной среды к поверхности катализатора или межфазовый агент является источником липофильных катионов и осуществляет перенос аниона ионного реагента из водной фазы в органическую, там где и происходит реакция.

Авторы признательны за финансовую поддержку фонду РФФИ (проекты № 00-03-22003 НЦНИа и 01-03-33127).

Литература

1. С.А. Marques, O. Rogozhnikova, M. Selva, P.Tundo, J. Mol. Cat., A. Chem., 1995, 96, 301
2. F.J. Urbano, J.M. Martines, J. Mol. Cat., A. Chem., 2001, 173, 329.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ДИХЛОРЕТАНА

Трущечкина М.А., Курляндская И.И., Флид М.Р.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт «Синтез» с КБ», Москва
E-mail: mflid@newmail.ru*

Сбалансированный по хлору процесс получения винилхлорида является наиболее распространенным методом получения этого важного мономера.

Целевой продукт – винилхлорид получают термическим пиролизом дихлорэтана, который проводят в печах при температуре 480-520 °С. Конверсия дихлорэтана в этих условиях составляет ~50 %.

Осуществление процесса пиролиза в промышленных масштабах связано с необходимостью решения ряда технологических проблем. К наиболее серьезным из них относится использование высоких температур, следствием чего являются значительные энергетические затраты, образование продуктов осмоления и коксования, что требует периодического прожига печи, образование побочных ацетилена, бутадиена, хлоропрена, метилхлорида, что снижает селективность процесса и ведет к увеличению расходных норм на углеводородное сырье.

Альтернативой термическому пиролизу является процесс каталитического дегидрохлорирования дихлорэтана, основное достоинство которого – возможность использования более низких температур (300-350 °С) при одновременном увеличении конверсии исходного дихлорэтана и снижения выхода побочных продуктов.

При разработке процесса одной из важнейших задач является подбор высокоактивного, селективного и стабильного катализатора.

Проведенный поиск каталитических систем позволил обнаружить ряд перспективных катализаторов реакции. К ним относятся контакты на основе активированных углей, оксида алюминия и цеолита. Показано, что в присутствии этих каталитических систем уже при температуре 290-350 °С и времени контакта 10-25 секунд достигается конверсия дихлорэтана 85,0-99,0 %, а селективность образования целевого продукта – не менее 92,0 %. Однако через 10-20 часов работы

УДД-19

катализаторы дезактивируются, о чем свидетельствует снижение конверсии дихлорэтана до уровня 30-50 %.

Было выявлено, что активность различных каталитических систем, а также стабильность их работы в реакции дегидрохлорирования хлоруглеводородов непосредственно определяется кислотно-основными характеристиками действующей поверхности, что объясняет причину и возможность участия в качестве катализаторов различных по генезису и химической природе поверхности каталитических систем.

Проведенное комплексное исследование образцов катализаторов с применением адсорбционного метода, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и др. показало, что основными причинами дезактивации этих катализаторов являются образование сферических частиц или сетчатой структуры микроуглерода на поверхности катализаторов, которое приводит не только к снижению активности в реакции дегидрохлорирования дихлорэтана за счет уменьшения числа активных центров, но и к изменению селективности в результате образования новых активных центров другой химической природы и, следовательно, других кислотных характеристик. Кроме того, при попытке регенерации катализатора на основе цеолита наблюдалась термическая перестройка структуры и переход системы из класса корпускулярных в класс губчатых, что не способствовало восстановлению активности катализатора.

Проведенные комплексные исследования катализаторов позволили разработать перспективную каталитическую систему на основе активированного угля, модифицированную специальной добавкой.

Проведение процесса дегидрохлорирования дихлорэтана на этом катализаторе в присутствии добавок водорода, взятых в мольном соотношении $H_2:ДХЭ = 0,01-0,2 : 1$, при температуре 325 °С и времени контакта 15 секунд, позволило достичь степени конверсии дихлорэтана 99,0-99,5 % при селективности образования винилхлорида не менее 92,0 %. Кроме того, комплексное исследование катализатора, проведенное после 80 часов его работы в приведенных условиях процесса показало, что образования на поверхности микроуглерода не обнаружено.

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать весьма эффективный катализатор и технологию процесса получения винилхлорида каталитическим дегидрохлорированием дихлорэтана в присутствии этого катализатора.

РОЛЬ ЖЕЛЕЗА В ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА

Флид М.Р., Курляндская И.И., Баботина М.В., Кавалли Л.¹, Трегер Ю.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт «Синтез» с КБ», Москва

¹Süd-Chemie-MT, Novare, Italy

E-mail: mflid@newmail.ru

Промышленные процессы окислительного хлорирования этилена с получением 1,2-дихлорэтана как целевого продукта протекают в присутствии нанесенных медьхлоридных катализаторов $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Известно, что в условиях реакционной среды может происходить дезактивация катализатора, причем в ее основе лежат различные причины. Одним из факторов дезактивации под влиянием реакционной среды может явиться примесь железа, которое попадает в катализатор в результате эрозии стенок реактора и взаимодействия катиона меди катализатора с металлическим железом стенок реактора. Увеличение содержания железа в катализаторе, наряду со снижением содержания меди, может оказывать существенное влияние на технологические показатели процесса.

Целью работы являлось исследование влияния накопления примеси железа на состояние и состав медьсодержащих фаз; определение причин изменения технологических характеристик катализатора с различным содержанием железа.

Для исследования была использована серия образцов на основе промышленного катализатора MEDC-S производства фирмы "Süd-Chemie-MT". Серия включала как специально приготовленные модельные системы с добавкой 1, 2 и 3 % мас. Fe, так и образцы из промышленного реактора, содержащие 9,0 и 0,8 % мас. Fe. Содержание меди во всех образцах составляло 3,9-4,1 % мас.

В условиях процесса оксихлорирования этилена наблюдается снижение активности катализатора MEDC-S при увеличении в нем содержания железа. В наибольшей степени это проявляется для модельных катализаторов, содержащих 2 и 3% мас. Fe, а также для промышленного катализатора, содержащего 9 % мас. Fe. Снижение активности более выражено при высоких температурах. Эффективность использования этилена падает с ростом содержания железа в катализаторе, причем в первую очередь это происходит за

УДД-20

счет увеличения выхода продуктов глубокого окисления. Активность соединений железа в реакциях глубокого окисления примерно на порядок превышает активность соединений меди. Показано, что железо, попадающее в катализатор в ходе промышленной эксплуатации, в большей мере дезактивирует катализатор по сравнению с модельными системами. При этом результаты, полученные при использовании промышленного катализатора, содержащего 0,8 % мас. Fe, сопоставимы с результатами на модельном катализаторе, содержащем 3 % мас. Fe.

С увеличением содержания железа в катализаторе происходит снижение селективности образования дихлорэтана в сырце. Это, прежде всего, связано с ростом выхода этилхлорида и 1,1,2- трихлорэтана. Заметный рост этих примесей начинается при содержании железа в катализаторе на уровне 2 % и выше.

В ходе работы установлено, что ионы железа конкурируют с ионами меди за вакантные позиции в кристаллической решетке носителя, преимущественно за октаэдрические позиции в θ - фазе Al_2O_3 , а также за реакционно-способные медьсодержащие центры поверхности. Ионы железа также оказывают сильное воздействие на ионы меди на электронном уровне, изменяя как донорно-акцепторные свойства ионов меди, так и вид их координации. В катализаторах из промышленного реактора впервые обнаружена глубокая фазовая перестройка, приводящая к появлению неупорядоченной фазы α - Al_2O_3 уже при сравнительно низких температурах. В связи с образованием α - Al_2O_3 значительная часть медьсодержащих и железосодержащих фаз находится в виде оксидов CuO и Fe_2O_3 , слабо связанных с поверхностью. Показано, что в процессе работы медьсодержащие фазы агрегируются в присутствии ионов железа. Присутствие ферритов меди-шпинелей может приводить к снижению селективности процесса за счет побочных реакций окисления. К такому же результату приводит присутствие в катализаторах оксидов меди и железа, катализирующих глубокое окисление за счет поверхностных ионов кислорода O^- или O_2^- . По этой причине восстановление активности катализаторов, дезактивированных соединениями железа, является трудновыполнимой задачей.

Применительно к катализаторам оксихлорирования этилена на практике может быть реализован вариант, при котором концентрация дезактивирующего агента – железа будет снижена до некоторого максимально допустимого значения путем замены части отработанного катализатора свежим. Как определено из опыта эксплуатации промышленных производств, предельное содержание железа в катализаторе, не приводящее к ухудшению показателей процесса, составляет 0,3-0,4 % мас.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ПРИЧИН ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

С помощью механохимии были приготовлены 85% Ni/Al₂O₃, 75%Ni-12,5% Cu/Al₂O₃ и 75%Ni-12,5%Cu/MgO катализаторы разложения метана. Рост нитевидного углерода по механизму карбидного цикла катализируют высокодисперсные частицы металлического никеля или Ni-Cu сплава. Имеются два основных этапа роста углеродных нанонитей:

1. Этап химический: каталитическое разложение углеводорода на “лобовой” стороне металлической частицы, образование атомов углерода и их растворение в металле с ростом их концентрации до определенных предельных значений.

2. Этап физический: образование центров кристаллизации (зародышей) фазы графита на “тыльной” стороне металлической частицы, диффузия через объем металлической частицы атомов углерода к центру кристаллизации графитовой фазы и ее рост с образованием углеродных нанонитей.

Однако, как показывают эксперименты, рост углеродных нанонитей продолжается ограниченное время, после чего прекращается. Для того, чтобы разработать эффективные катализаторы, работающие длительное время и позволяющие накапливать на 1 г катализатора до 200 г углерода, проведено исследование кинетики реакции разложения метана на углерод и водород при температуре 550 °С, а также превращения каталитической частицы, претерпеваемые ею на различных стадиях процесса. Особое внимание уделено причинам дезактивации роста углеродных нанонитей.

Установлено, что кинетические кривые образования углерода из метана имеют S-образный вид и на них можно выделить четыре периода: индукционный, ускорения, стационарный и дезактивации. Во время индукционного периода происходит пересыщение частиц металла или сплава углеродом и образование зародышей фазы графита предпочтительно на гранях (111) каталитических частиц. После возникновения центров кристаллизации графита во время периода ускорения начинается рост

УДД-21

графитовых нитей с одновременной реконструкцией структуры металлических частиц. После завершения этого процесса скорость образования углеродных отложений выходит на стационарный участок. Деактивация катализатора роста нитевидного углерода связана с блокировкой “лобовой” стороны металлической частицы пленкой углерода. При повышении температуры реакции до 700 °С стабильность работы никельсодержащих катализаторов резко падает. Здесь проявляется второй механизм деактивации катализаторов. При росте нитевидного углерода появляется вязкая текучесть металлической частицы, благодаря чему она по частям захватывается внутренним каналом нити. В итоге нитевидный углерод имеет внутри себя канал, заполненный металлом или сплавом.

Третьей причиной деактивации роста может быть разрушение (эрозия) металлических частиц, инициирующих рост углеродных нанонитей, с образованием все более мелких фрагментов, которые могут полностью «зарости» углеродом и оказаться изолированными. Наглядным примером может служить рост нитевидного углерода на частицах сплава Ni-Cu в катализаторе Ni-Cu/MgO. Образующиеся первоначально углеродные нанонити диаметром 500-1000 Å со временем разветвляются. Такое дробление частиц указывает на то, что диффузионный поток атомов углерода через объем сплавных частиц способствует их фрагментации, дифференциации на субкристаллы, часть никеля выносится углеродом. По мере фрагментации исходной частицы на субкристаллы углерод отлагается не только в основные нити, но и в плоскостях контакта отдельных субкристаллов. Вследствие этого происходит разрушение исходных частиц на всё более мелкие частицы, каждая из которых становится центром роста новых нитей с меньшим диаметром. Постепенное затухание процесса углеродообразования в данном случае объясняется тем, что при достижении минимального размера частица металла оказывается изолированной в оболочке мелкокристаллического графита и исключается из работы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-03-32158, гранта № НШ-2120.2003.3 Минпромнауки России и гранта № 4.3.4 по программе фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ОСНОВАННЫЙ НА РЕАКЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
С АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Вафин Р.Р., Махмутов А.Р., Карамзина Д.С.

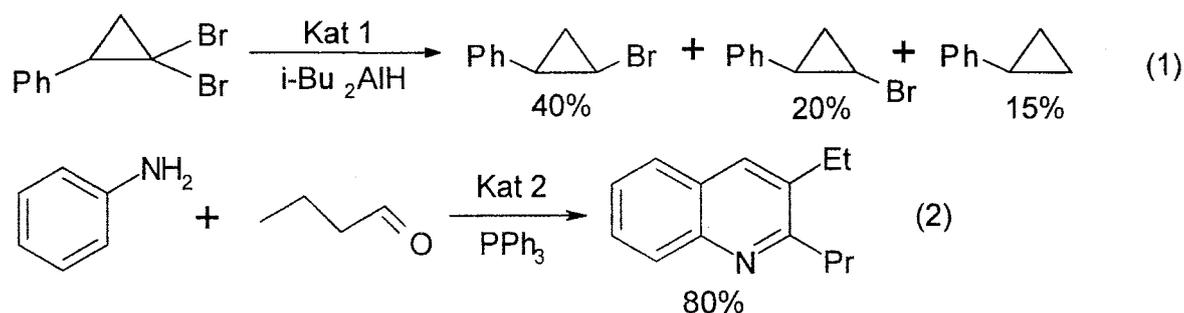
Усманов С.М., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Ранее нами показана эффективность способа получения катализатора полимеризации бутадиена по реакции кристаллогидратов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с алюминийалкилами в толуоле в присутствии трибутилфосфата [1].

В докладе представлены результаты исследований по получению из $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализаторов двух других типов реакций: катализатора Kat-1 (в виде гомогенного раствора), ускоряющего реакцию дегалогидирования 1,1-дибром-2-фенилциклопропана (1) и Kat-2 (в виде порошка), эффективного при получении 2-пропил-3-этилхинолина по реакции конденсации анилина с масляным альдегидом (2).



Катализаторы Kat-1 и Kat-2 получены взаимодействием соответственно $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $(i\text{-BuO})_3\text{Al}$ в диоксане и $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ в толуоле.

1. Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Zuzlov A.N., Mullagaleev I.R., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 636. P. 56.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОМАГНИРОВАНИЕ 1,2-ДИЕНОВ С ПОМОЩЬЮ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

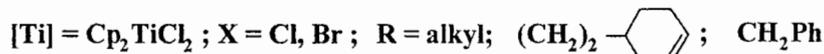
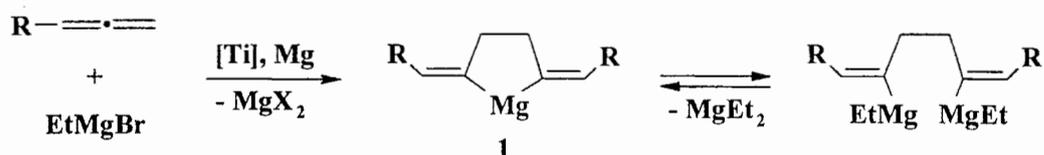
Дьяконов В.А., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

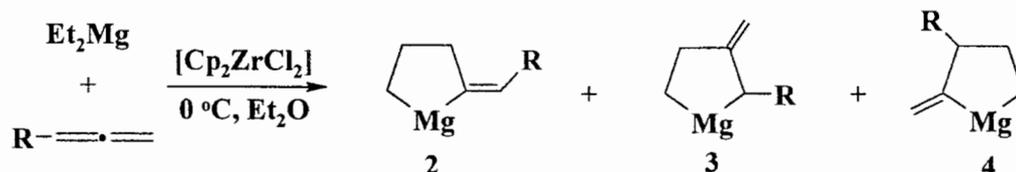
E-mail: ink@anrb.ru

Впервые осуществлено цикломагнирование 1,2-диенов с помощью EtMgX или Et₂Mg под действием комплексных Zr- или Ti-содержащих катализаторов с образованием непредельных магнийциклопентанов.

Установлено, что при взаимодействии 1,2-диенов с двукратным избытком EtMgX (X = Br, Cl) в присутствии химически активированного Mg (акцептор галоген-ионов) и 5-7 мол. % катализатора Cp₂TiCl₂ (Cp = η⁵-C₅H₅) в мягких условиях (20 °С, 6-8 часов, растворитель – ТГФ) образуются 2,5-диалкилиденмагнийциклопентаны (1) с выходами 80-95 %.



Реакция 1,2-диенов с двукратным избытком Et₂Mg в присутствии катализатора Cp₂ZrCl₂ (5–7 мол. %) при 0 °С в эфире за 8 часов приводит к алкилиден- и метилиденмагнийциклопентанам с выходами 70–80 % в соотношении (2):(3):(4) = 6:3:1.



Обсуждается вероятный механизм формирования магнийциклопентанов цикломагнированием 1,2-диенов с помощью магнийорганических соединений с участием Zr- или Ti-содержащих катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-03-33050, 02-03-97904)

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА α -МЕТИЛСТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФОСФОР СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

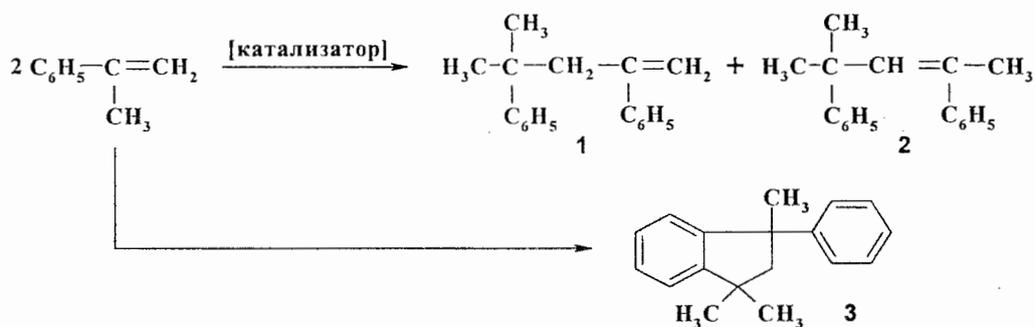
Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г.,
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Линейные димеры α -метилстирола (4-метил-2,4-диметилпентен-1 и 4-метил-2,4-дифенилпентен-2) используют в качестве модификаторов при производстве различных полимеров, а также для получения синтетических смазок.

В настоящем сообщении обсуждаются полученные авторами результаты по каталитическому синтезу линейных димеров α -метилстирола жидкофазной димеризацией α -метилстирола.



Изучены каталитические свойства систем, приготовленных на основе кристаллических алюмофосфатов и кремнефосфатов. Установлено, что конверсия α -метилстирола при температуре 80-90 °С в присутствии кремнефосфатного катализатора за 2 часа достигает 98 %, селективность образования линейных димеров (1,2) α -метилстирола не менее 96 %. Содержание циклического димера – 1,1,3-триметил-3-фенилиндана (3) не превышает 1,5 %.

Синтезированные димеры α -метилстирола полностью соответствуют требованиям фирмы Рон Руленк (Франция) на продукт, с применением которого разработан процесс получения вспенивающегося полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189. 2003.3).

**ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ В ДИЗАЙНЕ СУПЕРОСНОВНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Маркова М.В.,
J. Henkelmann¹, Трофимов Б.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

¹*BASF GCI/C ZAR/C 67056, Ludwigshafen, Deutschland*

E-mail: morozova@iriioch.irk.ru.

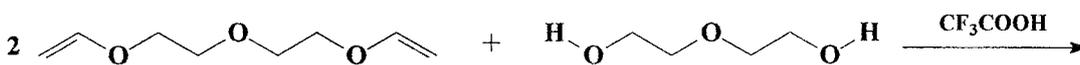
В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН разработаны твердые полимерные основания для катализа органических реакций.

Такие гетерогенные каталитические системы не только повышают эффективность технологических процессов (облегчают выделение целевого продукта, регенерацию растворителя), но и улучшают экологические показатели производства.

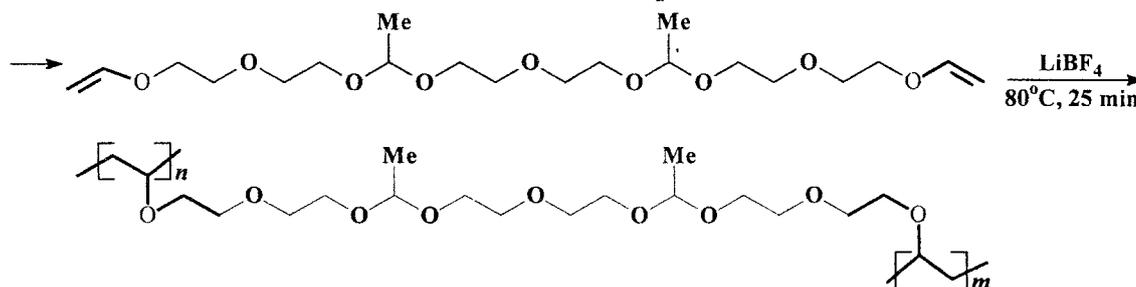
Дивиниловые эфиры гликолей и их производные – удобные исходные вещества для дизайна твердых нерастворимых полимерных сверхоснований.

Представители этого класса полимеров, имеющие олигоэтиленгликолевые фрагменты, получены нами полимеризацией дивинилдиацетата диэтиленгликоля (ДВА) и последующим внедрением гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов в наноразмерные полости образующейся трехмерной полимерной матрицы и замыканием крауноподобных структур.

Синтез мономера ДВА

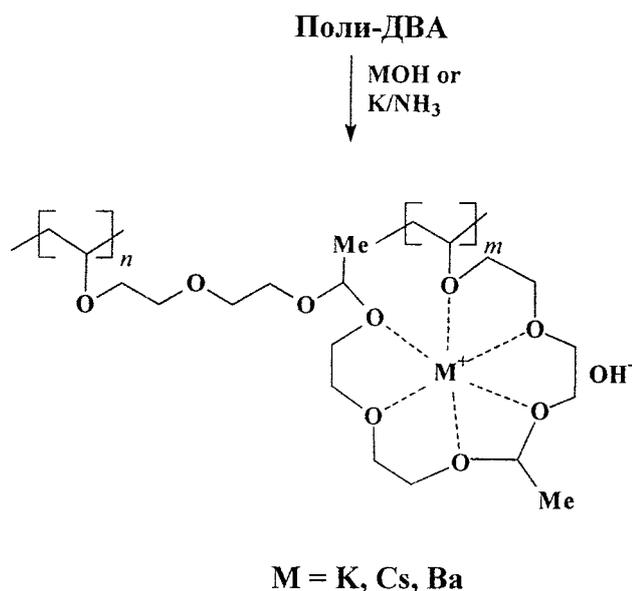


Полимеризация



поли-ДВА

Синтез полиоснования



Структура всех полученных на каждой стадии синтеза полиоснования продуктов подтверждена данными ИК и ЯМР ¹H-спектроскопии, элементного анализа.

Ряд синтезированных суперосновных гетерогенных катализаторов использован в синтезе 2-метил-3-бутин-2-ола (МБ) реакцией ацетона с ацетиленом в среде ДМСО, для винилирования гликолей и изомеризации пропаргиловых эфиров в аллениловые. В синтезе МБ каталитическая активность нерастворимых комплексов полученных полимерных оснований с КОН сопоставима с эффективностью КОН (растворимого в продуктах реакции): выходы МБ - 94% и - 98%, соответственно. Наибольшую активность и селективность в реакции этинилирования ацетона при атмосферном давлении проявляет полимерный комплекс поли-ДВА с CsOH: при комнатной температуре его активность в 3.3 раза превышает активность прокаленного КОН.

Экспериментально установлена возможность повторного использования полимерного сверхосновного катализатора в синтезе МБ и разработаны методы восстановления первоначальной его активности.

Повышенная каталитическая активность полимерных сверхоснований обусловлена связыванием катиона щелочного металла атомами кислорода молекулы, разделяющим таким образом ионную пару сильного неорганического основания (MOH) и повышающим активность его аниона.

ХИРАЛЬНЫЕ ДИАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Rh(1+) В ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТОФЕНОНА С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА

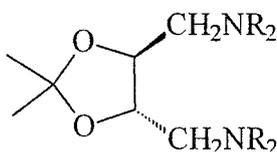
Ниндакова Л.О., Шаинян Б.А.

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

E-mail: bagrat@iriioch.irk.ru

С повышением интереса к применению оптически активных вторичных спиртов в фармацевтической химии интенсивно разрабатываются методы асимметрического гидрирования связи C=O в прохиральных ароматических кетонах, в том числе путем переноса водорода в присутствии диаминовых комплексов переходных металлов [1].

Изучено энантиоселективное гидрирование ацетофенона с переносом водорода от изопропанола на комплексах Rh(1+) с C₂-симметричными оптически активными диаминами (**I**, **II**).



I, R = H; **II**, R = Me

По данным ИК и ЯМР спектроскопии, комплексы, полученные из трифлатного циклооктадиенового комплекса [Rh(COD)₂]⁺TfO⁻, имеют состав [Rh(COD)(**I**)]⁺TfO⁻ и [Rh(**II**)₂]⁺TfO⁻. Реакция гидрирования идет с преимущественным образованием S(-)-1-фенилэтанола для диамина (**II**) и R(+)-1-фенилэтанола для диамина (**I**).

В ходе реакции в визуально гомогенной системе формируется черный осадок элементного родия, количество и скорость выпадения которого зависит от условий реакции. Так, осадок формируется уже через час при низких концентрациях субстрата. При добавлении толуола число оборотов катализатора (TON) уменьшается, оптический выход (*ee*) увеличивается и система стабилизируется: формирование осадка начинается лишь через сутки. При добавлении PPh₃ резко увеличивается TON и понижается *ee*. Примерно такая же активность наблюдается для фосфиновых комплексов Rh(1+) [2]. Введение в раствор комплекса [Rh(**II**)₂]⁺TfO⁻ двух эквивалентов диамина (**II**) позволяет повысить энантиоселективность реакции до 67 %. Знак асимметрической индукции в гидрировании на комплексах [Rh(COD)(**I**)]⁺TfO⁻ и [Rh(**II**)₂]⁺TfO⁻ противоположен; величина энантиоселективности для диамина (**I**) во всех случаях низка – от 2.4 до 6.1 %.

Асимметрическое гидрирование ацетофенона с переносом водорода на диаминовых комплексах Rh(1+) в *i*-PrOH, *t* 60-80 °С, время реакции 3–5 дней, КОН/Rh 3-5

№ п/п	Катализатор, $\cdot 10^3$, моль/л	Субстрат/Rh ($c_{\text{суб.}}$, М)	Хим. выход, % (дни)	<i>ee</i> , %, (конфигурация)	TON
1	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 2.5	80 (0.2)	8.0 (3)	23.0 (S)	6.5
2	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 1	400 (0.4)	6.1 (3)	5.7 (S)	26
3	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 1.1	98 (0.1)	52.0 (14 ч)	5.7 (S)	51.5
4	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 0.9 + толуол	100 (0.1)	15.4 (1)	11.2 (S)	15.4
5	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 1.1 + толуол + 1 PPh ₃	80 (0.09)	97.5 (1.5ч)	2.1 (S)	78
6	[Rh(II) ₂] ⁺ TfO ⁻ , 2.5, + 2 экв. (II)	80 (0.4)	18.3 (3)	67 (S)	15
7	[Rh(COD)Cl] ₂ + 4 II, 2.5	80 (0.2)	5.0 (5)	54.8 (S)	4
8	[Rh(COD) ₂] ⁺ TfO ⁻ + 2 I, 1.1	100 (0.11)	11.0 (5)	1.8 (R)	11
9	[Rh(COD)(I)] ⁺ TfO ⁻ 2.5	80 (0.4)	7.0 (5)	6.1 (R)	6
10	[Rh(COD)Cl] ₂ + 4 I, 2.5	80 (0.2)	23.1 (4)	2.4 (S)	19

Выпадающий в системах на основе комплекса [Rh(II)₂]⁺ TfO⁻ и КОН осадок изучен методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма представляет собой ряд размытых линий, идентификация которых по картотеке PDF [3] показала присутствие элементного родия кубической системы. Кажущийся размер кристалла, определенный по уширению дифракционной линии родия при 2.202 Å, составляет ~45 Å (4.5 нм).

Вероятно, образование наноразмерных частиц родия, также проявляющего каталитическую активность, является основной причиной низких оптических выходов, а выпадение черного осадка является заключительным этапом агрегации более мелких по размерам частиц элементного родия, образующихся из диаминовых комплексов Rh(1+) в условиях реакции.

Литература

1. Touchard F., Bernard M., Fache F., Delbecq F., Guiral V., Sautet P., Lemaire M. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 567, 133.
2. Palmer M. J., Wills M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 2045.
3. Powder Diffraction Fil. ICPDS. USA. Philadelphia. **1977**, 5, 0685.

МЕХАНИЗМ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ УЧАСТИИ



Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Халилов Л.М.,
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

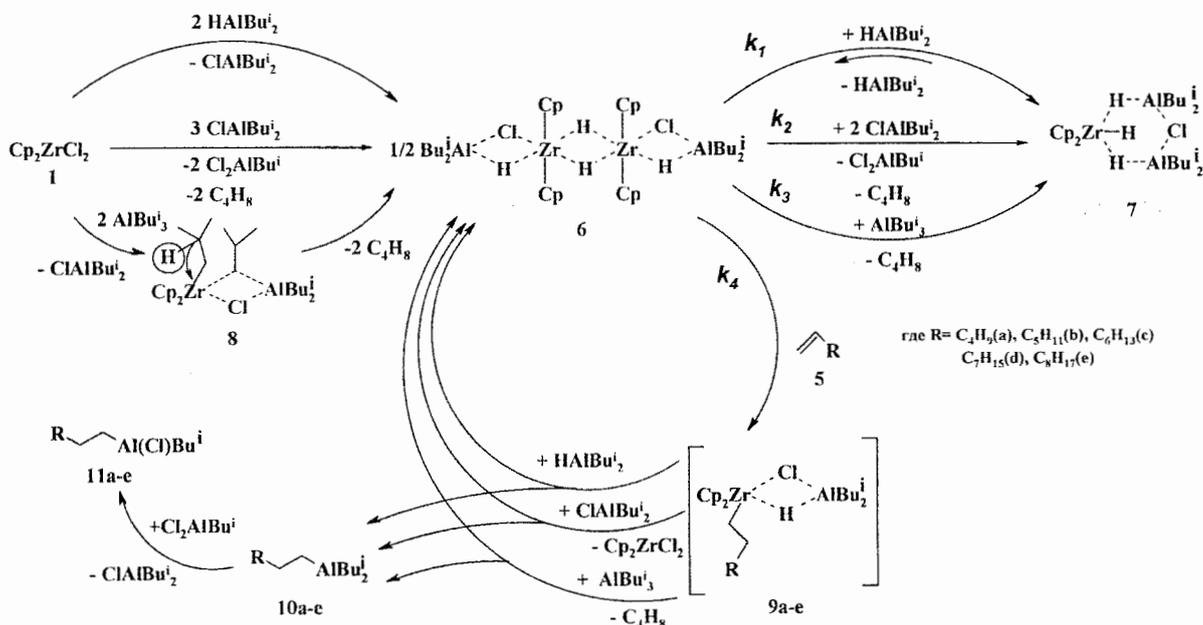
E-mail: ink@anrb.ru

Работа посвящена исследованию механизма реакции гидроалюминирования α -олефинов алкилаланами (HAlBu_2^i , AlBu_3^i , ClAlBu_2^i) в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 . В результате проведенных исследований показано, что среди выбранных АОС наибольшей способностью к гидроалюминированию обладает AlBu_3^i . В случае ClAlBu_2^i обнаружен длительный индукционный период (до трех часов). А наименьшую активность среди всех АОС проявляет HAlBu_2^i . Изучена также зависимость скорости реакции от температуры, от концентрации катализатора и от длины углеводородной цепи олефина.

Методом динамической ЯМР- спектроскопии изучено строение промежуточных комплексов, участвующих в реакции гидроалюминирования, исследованы их взаимные превращения, и осуществлено прямое экспериментальное наблюдение за отдельными стадиями реакции. С использованием разработанного в ИНК АН РБ и УНЦ РАН комплекса прикладных программ для решения обратных кинетических задач построены кинетические модели процессов. На основании экспериментальных данных и результатов математического моделирования предложен следующий механизм реакции. Во всех системах Cr_2ZrCl_2 -АОС происходит образование смешанных Zr,Al-гидридных комплексов, среди которых только комплекс **6** является той активной формой катализатора, которая гидрирует олефины (схема 1). В зависимости от природы исходных АОС образование комплекса **6** происходит разными путями. Так, например, Cr_2ZrCl_2 реагирует с HAlBu_2^i в результате межлигандного обмена атома хлора в молекуле Cr_2ZrCl_2 и атома водорода в молекуле HAlBu_2^i , что приводит к образованию комплекса **6** и ClAlBu_2^i . В реакции Cr_2ZrCl_2 с ClAlBu_2^i комплекс **6** образуется в результате обмена атома хлора в молекуле Cr_2ZrCl_2 на изобутильную группу исходного ClAlBu_2^i и последующим β - гидридным переносом с элиминированием изобутилена. В случае взаимодействия Cr_2ZrCl_2 с AlBu_3^i первоначально образуется алкильный

комплекс **8**, который в результате β -гидридного переноса превращается в ключевой комплекс **6**. Обнаружено также, что реакция комплекса **6** с HAiBu_2^i , идущая с образованием побочного продукта **7**, обратима. В случае ClAlBu_2^i и AlBu_3^i процесс перехода **6** в **7** необратим вследствие образования газообразного изобутилена. Комплекс **6** координирует олефин, образуя алкильный комплекс **9**, который затем в зависимости от природы исходного АОС распадается по разным каналам, формируя конечные продукты реакции - алкилалан **10** или алкилалан **11** (в случае с ClAlBu_2^i). Найденные константы отдельных стадий позволили объяснить различия в скоростях гидроалюминирования олефинов в зависимости от природы АОС. Так, малая скорость процесса гидроалюминирования олефинов HAiBu_2^i объясняется малой концентрацией комплекса **6** в реагирующей смеси, ввиду доминирования побочной реакции перехода **6** в **7** ($k_1 > k_4$), а быстрое протекание процесса гидроалюминирования в системах Cp_2ZrCl_2 - ClAlBu_2^i и Cp_2ZrCl_2 - AlBu_3^i обусловлено преобладанием прямой реакции ключевого комплекса с олефином: $k_2, k_3 < k_4$.

Схема 1



Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации «Молодые кандидаты наук» № МК-2647.2003.03.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

Савельева Ю.Р., Фещенко Л.И., Бочкарёв В.В, Новиков В.Т.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: pheniks-100@yandex.ru

В настоящее время катализ на основе металлокомплексных соединений является одним из самых распространенных методов, используемых в окислительно-восстановительных процессах. Большое внимание уделяется развитию металлокомплексного катализа на основе металлопорфиринов для процессов глубокого окисления органических соединений.

Способность металлопорфиринов активировать реакции окисления органических и неорганических соединений тесным образом связана с их способностью к координированию и активации молекулы кислорода. Наибольшее влияние оказывает природа центрального иона и тип хелатного узла. Ион металла является каталитически активным центром [1].

Наиболее сложной проблемой, возникающей в процессе использования металлокомплексных катализаторов на основе металлопорфиринов и их синтетических аналогов (например - фталоцианинов) является их лёгкая возгораемость с поверхности носителей, что не позволяет использовать эти катализаторы при повышенных температурах (более 250 °С). Для решения этой проблемы многими учёными разрабатывается способ высокотемпературной обработки (пиролиза) катализаторов в инертной атмосфере [2-].

Известно, что высокотемпературная обработка приводит к изменению структуры исходного металлопорфирина и закреплению его на поверхности носителя. Немаловажное значение имеет скорость подъема температуры на стадии прокаливания, особенно в тех интервалах, где происходят химические превращения активного вещества. Поэтому исследование процесса получения термостойких гетерогенных металлокомплексных катализаторов и определение их каталитических свойств представляется весьма интересной задачей.

Процесс получения катализаторов состоит из стадий термообработки и пропитки носителя, синтеза металлокомплексов и их высокотемпературной обработки.

Были получены гетерогенные металлокомплексные катализаторы на активном носителе - γ -окси алюминия, конденсацией меламина с ангидридами, с последующей термообработкой при 900 °С в атмосфере аргона, что позволило достичь высокой термостойкости образцов.

Исследована каталитическая активность синтезированных меламинафталоцианинового (МФцСо), меламинамалеиноцианинового (ММцСо) металлокомплексных катализаторов в реакциях окисления паров этанола, изобутилового спирта и этилацетата. При температуре 300 °С полученные МФцСо и ММцСо катализаторы позволяют достичь степеней превращения по этанолу 70 – 74 %, по изобутиловому спирту 67 % и этилацетату 65 – 61 %, соответственно.

Литература

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрохимия порфиринов – М.: Наука, 1991. – 312с
2. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. – М.: Наука, 1982. – 168с
3. Van Veen J.A.R., van Baar J.F., Kroese K.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1981, N 77, pp. 2827 – 2843.
4. Scherson D.A., Gupta S.L., Fierro C., Yeager E. B. Electrochimica Acta. Vol. 1983, Bd. 28, N 9, pp. 1205 – 1209.
5. Van Veen J.A.R., Colijn H.A., van Baar J.F. Electrochimica Acta. Vol. 1988, Bd.33, N 6, pp. 801 – 804.

**НЕОБЫЧНО ЛЕГКИЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНМЕТАН**

Садыков Р.А., Самохина М.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Каталитическая активация циклических и ациклических алканов в мягких условиях относится к числу актуальных задач современной органической химии. Ранее мы сообщали [1] о превращениях циклоалканов под действием реакционных систем, состоящих из алюминийорганических соединений, галогенметанов и комплексов переходных металлов. Предполагалось, что каталитическая активность этой трехкомпонентной системы обусловлена образованием галогенидов алюминия, которые при взаимодействии с избытком галогенметана дают комплекс типа катализаторов Фриделя-Крафтса.



Далее галогенметильный катион отщепляет гидрид-ион водорода от молекулы циклоалкана, образовавшийся циклоалкильный катион через ряд промежуточных стадий дает продукты скелетных превращений циклоалкана.

С целью подтверждения предполагаемого механизма, а также разработки более простой и доступной каталитической системы, позволяющей проводить скелетные трансформации углеводородов, мы проверили действие реакционной системы алюминий – галогенметан.

Мы нашли, что металлический алюминий, предварительно активированный йодом, реагирует с галогенметанами (CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , CH_2Br_2 , CH_2I_2) в растворе циклогексана (20-50⁰С, 0,5-2 ч.), давая высокоактивные галогениды алюминия, которые в комплексе с галогенметаном катализируют скелетные превращения растворителя. В продуктах преимущественно образуются Е3,Е8-диметил-*транс*-бицикло[4,4,0]декан и Е3,Е9-диметил-*транс*-бицикло[4,4,0]декан. Наряду с последними в небольших количествах образуются метил-, этилзамещенные циклогексаны, метилциклопентан, декалин, метил-, триметилдекалин, а также метилзамещенные адамантаны. Выходы основных продуктов в зависимости от используемого галогенметана и соотношения исходных реагентов приведены в таблице.

Таблица 1. Выходы основных продуктов превращения циклогексана под действием реакционной системы алюминий – галогенметан.

№	C _X H _n	C ₆ H ₁₂ : C _X H _n : Al	Конверсия C ₆ H ₁₂ , (%)	Выходы продуктов** (%)		
				Алкилциклогексаны	диметилдекалин	трицикланы
1	CCl ₄	100 : 22 : 8	20	-	27	-
2	CCl ₄	100 : 32 : 20	62	4	47	13
3	CCl ₄	100 : 45 : 28	74	13	49	25
4	CCl ₄	100 : 45 : 28	80	19	40	28
5	CCl ₄	100 : 160 : 23	56	4	46	21
6	CHCl ₃	100 : 34 : 25	48	6	35	13
7	CHCl ₃	100 : 54 : 27	51	6	38	11
8	CHCl ₃	100 : 100 : 49	47	4	50	14
9	CHCl ₃	100 : 108 : 30	52	4	23	9
10	CBr ₄	100 : 74 : 31	49	9	48	13
11	CH ₂ Br ₂	100 : 154 : 40	21	29	33	-
12	CH ₂ I ₂	100 : 80 : 31	42	14	17	-
13	BuCl	100 : 57 : 27	47	24	22	13

***) Выходы продуктов приведены в расчете на прореагировавший циклогексан в мольных процентах..

Циклододекан под действием системы Al – CCl₄ при комнатной температуре и атмосферном давлении количественно превращается в циклогексан.

Эндо-изомер тетрагидродициклопентадиена в мягких условиях (10-20⁰С, 30мин.) количественно изомеризуется в экзо-изомер.

Нормальный гексан в присутствии каталитической системы Al - CCl₄, взятых в соотношении (1:1.5) при температуре 60 °С и атмосферном давлении превращается в смесь углеводородов, состоящую из метилпентана ~3.8 %, моно- и диметилгексанов ~6.7%, 1-гексена ~0.8%, изооктана ~2%, гептана ~0.4%, н-октана ~0.3%, метилгептана ~5.9 %, метил- и диметилзамещенных октанов ~4.7 %, метилциклогексана ~4 %. Общий выход углеводородов составляет 72.1 %. В этих условиях также образуются 1,1-дихлор-2,2-диметилциклопропан ~0.8 %, 2,2-дихлор-3-метилпентан ~1 %, хлороформ ~7 %.

2,2-диметил-4-метилпентан образует смесь C₄-C₁₁ углеводородов с общим выходом ~90 %. Н-декан подвергается скелетной изомеризации, приводящей преимущественно к C₆-C₉ изоалканам разветвленной структуры, наряду с C₅-C₁₂ углеводородами линейной структуры, причем общий выход не превышает 30 %.

1. Р.А. Садыков, М.Г. Самохина, У.М. Джемилев. Изв. АН, Сер. хим., **2001**, №7, 1262.

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ – КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И БЛОКСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Анненков В.В.¹, Вильмс А.И., Матвеев Д.А.,
Ермакова Т.Г.¹, Кузнецова Н.П.¹, Даниловцева Е.Н.¹

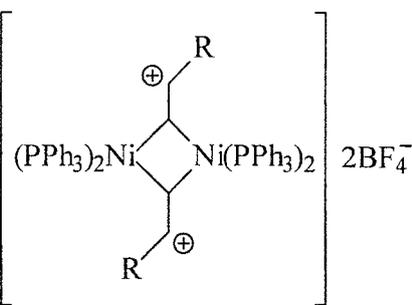
Иркутский государственный университет, Иркутск

¹*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

E-mail: saraev@chem.isu.ru

Фосфиновые комплексы Ni(0) в сочетании с кислотами Льюиса являются эффективными катализаторами олигомеризации олефинов. В процессе формирования этих катализаторов происходит окисление Ni(0) до Ni(I) с образованием катионных комплексов Ni(I) – реальных активных частиц катализаторов. В данной работе представлены результаты изучения активности катионных комплексов Ni(I) в реакции полимеризации винильных мономеров – стирола и винилбутилового эфира.

Исходный катионный комплекс [(PPh₃)₃NiBF₄] активно катализирует полимеризацию стирола и виниловых эфиров при 10-40 °С, в то время как мономеры с акцепторными заместителями при двойной связи, например, акрилаты не полимеризуются в этих условиях. Методами ЭПР, ЯМР и УФ-спектроскопии установлено, что каталитический центр реакции представляет собой димерный комплекс



R = Ph, OBu

одновалентного никеля. Учитывая строение каталитического центра и способность к полимеризации исключительно электронодонорных мономеров, можно сделать вывод о катионно-координационном механизме реакции.

Используемые катализаторы обеспечивают высокий выход продуктов, более 800 полимерных звеньев на атом никеля. Реакция имеет характерные признаки "живой" полимеризации: реакционные центры сохраняют активность после исчерпания мономера, молекулярная масса полимера возрастает при добавлении новых порций мономера, обрыв цепей добавлением спиртов приводит к появлению концевых алкоксильных групп. Рассматриваемая каталитическая система перспективна для синтеза блок-сополимеров с использованием как "живого" характера реакции, так и возможности взаимодействия реакционного центра с концевыми гидроксильными группами других полимеров, например, полиэтиленгликоля.

**КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ОСНОВЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО ПАЛЛАДИЯ И ЭФИРАТА
ТРИФТОРИДА БОРА**

Ткач В.С., Зелинский С.Н., Суслов Д.С., Ратовский Г.В., Пройдаков А.Г., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: 358541@mail.ru

Каталитические системы на основе $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 , в том числе, модифицированные соединениями трехвалентного фосфора, водой, ацетилацетоном, при тестировании проявили высокую активность и селективность в практически важных процессах теломеризации диенов с первичными и вторичными аминами, димеризации винилароматических углеводородов, позиционной изомеризации α -алкенов, в процессах ди- и олигомеризации этилена и пропилена.

Методами ИК, УФ, ЯМР, ЭПР спектроскопии изучено взаимодействие $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 , в том числе, в присутствии ряда ненасыщенных углеводородов, включая пропилен, гексен-1, стирол, бутадиен, фенилацетилен (ФА). Установлено, что при взаимодействии $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 формирование активных комплексов (АК) типа $\text{HPd}(\text{L}_2)\text{F}\cdot\text{BF}_3$ ($\text{L}=\text{алкен}$) или $[\text{HPd}(\text{L}_2)]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{L}=\text{бутадиен}$) протекает в 2 этапа и только при участии ненасыщенного углеводорода, как компонента каталитической системы. В присутствии ненасыщенного углеводорода изменяется маршрут взаимодействия $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 . При этом образуются ключевые интермедиаты состава $[(\text{Acac})\text{Pd}(\text{L}_2)]^+\text{BF}_4^-$ на первом этапе и, соответственно, на втором – $(\text{L}_2)\text{Pd}(\text{C}^3\text{C}-\text{Acac}\cdot\text{BF}_3)\text{F}\cdot\text{BF}_3$ или $[(\text{L}_2)\text{Pd}(\text{C}^3\text{C}-\text{Acac}\cdot\text{BF}_3)]^+\text{BF}_4^-$. Внедрение ненасыщенного углеводорода (алкена или бутадиена) по связи Pd-C ближайшего предшественника и последующий распад вновь образованной связи Pd-C по механизму β -гидридного сдвига завершают образование АК.

ЛИТИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ТЕМПЕРАТУРНО-АКТИВИРУЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

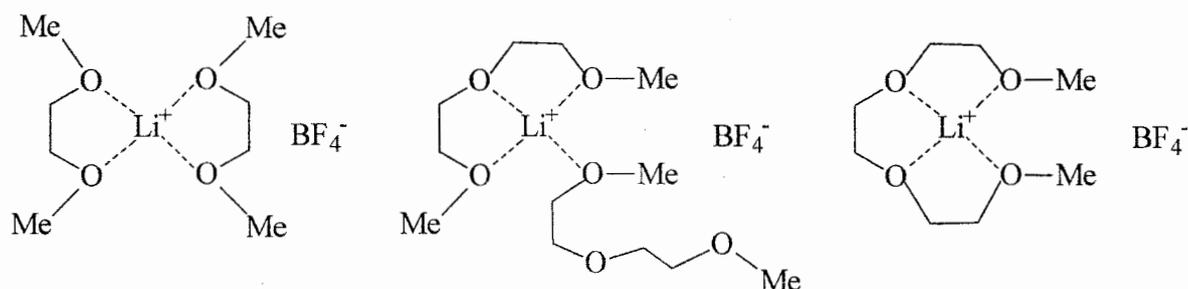
Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

E-mail: morozova@iriioch.irk.ru

Полимеры простых виниловых эфиров (ВЭ) широко используются в современных технологиях в качестве добавок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, покрытий, клеев, компонентов для литиевых источников тока, лекарственных препаратов. Гомополимеры ВЭ обычно получают катионной полимеризацией. Новые возможности для этого предоставляют разработанные нами температурно-активируемые (латентные) катализаторы.

Установлено, что комплексы LiBF_4 с 1,2-диметоксиэтаном и эфирами ди- и триэтиленгликоля обеспечивают контролируруемую полимеризацию виниловых эфиров в широком температурном интервале, начиная с 20° (в основном, с 50°C).



В присутствии этих комплексов (0.1-0.3 %) при температуре $20-70^\circ\text{C}$ полимеризация ВЭ проходит за 10-30 минут, выход полимеров достигает 84-100 %. Новые катализаторы более устойчивы и удобны в работе, в отличие от используемых в настоящее время сильных кислот Бренстеда и Льюиса и их комбинаций. Исключается локальная полимеризация и связанная с ней неоднородность свойств полимеров, процесс становится более управляемым.

Универсальность и эффективность новых латентных катализаторов продемонстрирована на большой серии виниловых эфиров спиртов и гликолей.

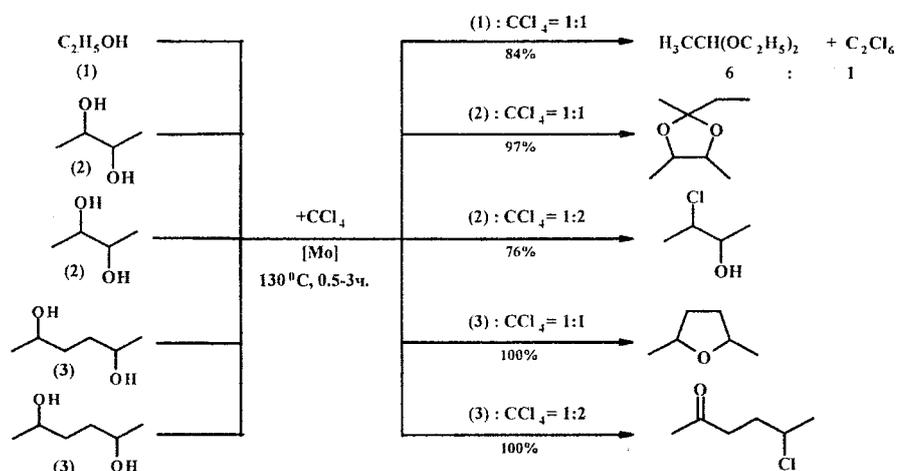
ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Щаднева Н.А., Хуснутдинов Р.И., Бурангулова Р.Ю., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Установлено, что комплексы молибдена $[Mo(CO)_6]$, $MoCl_5$, MoO_3 катализируют окисление первичных, вторичных спиртов и диолов с помощью тетрахлорметана, который выполняет роль среды и окислителя. Направление реакции зависит от количества используемого CCl_4 , строения спирта (диола) и условий реакции. Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые в условиях реакции ацетилируются избытком спирта, вторичные спирты окисляются до кетонов: при эквимольном соотношении CCl_4 к диолу, конечными продуктами реакции являются фураны или диоксоланы, при избытке CCl_4 (1:2)- хлоркетоны, гидроксихлоралканы или дихлоралканы.



Взаимодействие CCl_4 с диолами, содержащими первичные гидроксильные группы, реакция проходит по типу заместительного хлорирования по одной или обеим



ОН- группам в зависимости от концентрации CCl_4 .

Оптимальные молярные соотношения реагентов и предпочтительные условия реакции следующие: $[Mo]: [спирт]: [CCl_4] = 1:200:200:400$; $130\text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 - 3\text{ч.}$ (запаивающая ампула или микровавтоклав).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологии РФ (Грант НШ 2189.2003.3).

**КОМПЛЕКСЫ Zr В СИНТЕЗЕ 1-ЭТИЛ-2,3,4-ТРИАЛКИЛ-
АЛЮМАЦИКЛОПЕНТ-2-ЕНОВ**

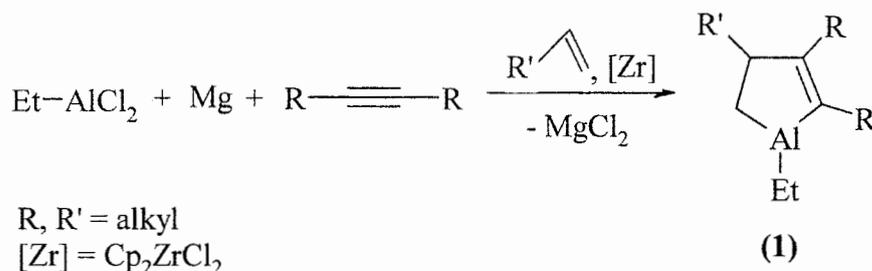
Якупова Л.Р., Шайкин Р.В., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Циклометаллированием смеси α -олефина и 1,2-дизамещенного ацетилена с помощью EtAlCl_2 с участием комплексов Zr синтезированы 1-этил-2,3,4-триалкилалюмациклопент-2-ены, представляющие интерес для получения карбо- и гетероциклических соединений.

Установлено, что циклоалюминирование дизамещенных ацетиленов с помощью EtAlCl_2 в присутствии Mg (акцептор галогенид-ионов), катализатора Cp_2ZrCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) и при медленном введении в реакционную смесь α -олефина приводит к преимущественному (55–65 %) образованию 1-этил-2,3,4-триалкилалюмациклопент-2-енов (1). В минорных количествах (10-15 %) образуются 1-этил-3-алкилалюмациклопентаны и 1-этил-2,3,4,5-тетраалкилалюмациклопента-1,3-диены.



Механизм формирования целевого продукта (1) под действием Zr-содержащего катализатора включает генерирование цирконацена из Cp_2ZrCl_2 и Mg, образование интермедиатных 2,3,4-триалкилцирконациклопент-2-енов, переметаллирование которых исходным EtAlCl_2 приводит к 1-этил-2,3,4-триалкилалюмациклопент-2-енам.

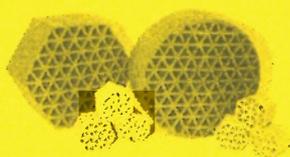
Изучены превращения алюмациклопент-2-енов под действием CO_2 и металлокомплексных катализаторов в циклопентеноны, представляющие интерес в качестве полупродуктов при получении потенциальных биологически активных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-03-33050, 02-03-97904).

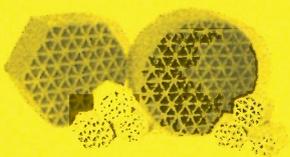
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СД-1 ÷ СД-53

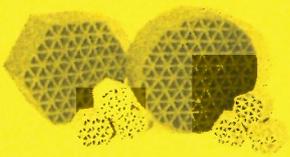
**V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Научные основы приготовления и технологии
катализаторов”**



**IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“Проблемы дезактивации катализаторов”**



**Секция “Металлокомплексный катализ
в органическом и металлоорганическом
синтезе”**



ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НА УСТАНОВКАХ ГК-3 И 1А/1М

Алиев Р.Р., Ёлшин А.И.¹, Соляр Б.З.

Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва

¹ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск

E-mail: RRA21@ROL.RU

Процесс каталитического крекинга занимает важное место в схемах НПЗ, что связано с необходимостью увеличения выхода топлив и улучшения их качества.

Вовлечение более тяжелого сырья на установках каткрекинга (с концом кипения 520-540 °С вместо 500 °С), а также вторичных продуктов предъявляют к катализаторам крекинга более высокие требования.

При этом содержание серы в бензинах ограничено количеством до 0,1 %, а в перспективе – менее 0,05 %.

Ранее для уменьшения выбросов оксидов серы и углерода в реактора установки 1А/1М и ГК-3 ОАО «АНХК» добавляли соответственно катализатор ПС-17 и промотор КО-10. В результате содержание оксидов серы уменьшено на 70%, а оксидов углерода на 95 % отн., что позволило значительно улучшить экологическую обстановку на НПЗ и снизить топливно-энергетические затраты.

Учитывая необходимость переработки на установке ГК-3 более тяжелого сырья, нами проведены исследования по влиянию гидроочистки на процесс крекинга.

Выявлено, что при температуре 360-370 °С, давлении 5,0МПа и объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ можно получать гидрогенизат с остаточным содержанием серы 0,2-0,3 % и уменьшением соединений вольфрама, железа, кокса, серы и азота.

При крекинге такого сырья улучшаются условия процесса:

- получаемый при этом бензин содержит менее 0,05 % серы,
- выход целевого продукта увеличивается на 1,0-1,5 %,
- снижается расход катализатора 10-15 % отн.,
- уменьшаются выбросы вредных веществ в атмосферу

Литература

1. Алиев Р.Р., Ёлшин А.И., Кукс И.В., Порублев М.А. Катализ в промышленности, 2002, №6, с.51-56
2. Алиев Р.Р., Соляр Б.З., Бабилов А.Ф., Ёлшин А.И. Химия и технология топлив и масел, 1995, №4, с.21-23.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ НА ФОРКОНТАКТЕ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ФЕРГАНСКОГО НПЗ

Алиев Х.М., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б., Юнусов М.П., Тешабаев З.¹

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

им. А.С. Султанова, Ташкент

¹*Ферганский нефтеперерабатывающий завод, Фергана*

E-mail: khabaliev@rambler.ru

Время пробега установок гидроочистки ограничено из-за прогрессирующей забивки реакторов продуктами уплотнения и неорганическими примесями, снижающей эффективность процесса и роста перепада давления. Характер отложений определяется качеством сырья, состоянием аппаратуры и т.д., поэтому для подбора оптимальных технологических приемов исключения этого явления необходимы сведения о составе отложений в конкретных условиях. Химический анализ «корки» на гранулах форконтакта НК-621, выгруженных из реактора гидроочистки ФНПЗ, остановленного из-за возрастания перепада давления, показал, что она на 90-95 % состоит из смеси оксидов трех- и двух- валентного железа. Согласно РФА, это фаза мелкокристаллического лепидокрокита - γ - FeO(OH) с небольшим количеством слабокристаллизованных фаз FeO, FeS и FeS. В качестве примесей обнаружены ионы алюминия (1,8 %), ванадия (0,4 %), кальция (0,3 %) и следовые количества ионов меди и цинка. Анионы представлены преимущественно сульфатами и хлоридами, в количестве 0,2 и 0,15 %, соответственно. Зондированием кислотных центров на внешней поверхности, окрашенной ионами железа в рыжий цвет, идентифицированы слабые кислотные центры с $pK_a = +1,5$, тогда как на сколе гранул сохраняются сильные кислотные центры с $pK_a < -6$. Выявлено, что блокирование пор форконтакта происходит только в поверхностном слое, толщиной менее 0,1 мм

Таким образом, одной из основных причин снижения эффективности процесса гидроочистки дизельного дистиллята на Ферганском НПЗ является попадание в реактор, вместе с сырьём, окалина железа и продуктов коррозии аппаратуры и трубопроводов, которые не удаляются в процессе регенерации.

ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА

Аптикашева А.А., Ламберов А.А.¹, Егорова С.Р.¹, Шатилов В.М.², Голубев А.Б.³, Узков И.В.

Казанский Государственный Университет, Казань

¹*Казанский Государственный Технологический Университет, Казань*

²*ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск*

³*ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов», Новокуйбышевск*

E-mail: alfina@ngs.ru, ahmatsha@rambler.ru

Как показывает практика, химический и фазовый состав, а также текстурные характеристики гидроксида алюминия зависят как от условий осаждения, так и от последующих стадий технологических операций, каждая из которых вносит свой вклад в формирование удельной поверхности и порометрического объема носителя катализатора. Известно, что для определенного каталитического процесса существует оптимальная пористая структура носителя, которая обеспечивает необходимый диффузионный перенос вещества в поры катализатора. Поэтому, с целью моделирования процесса формирования пористой структуры, детально рассмотрено влияние факторов отдельных стадий технологии получения гидроксидов алюминия (ГОА) методом переосаждения тригидрата глинозема, реализованного на ООО «Новокуйбышевском заводе катализаторов» НЗК.

В настоящей работе с помощью комплекса физико-химических методов (РФА, ДТА, ИК спектроскопия, РЭМ, адсорбционная порометрия и т.д.) были исследованы изменения пористой структуры с соответствующими фазовыми составами образцов, полученных в условиях реального технологического синтеза.

Промышленные гидроксиды холодного осаждения синтезировали при 32 °С и рН=8.6 с последующей стабилизацией, перемешиванием, фильтрацией, репульпированием, отжимом и пептизацией растворами кислот. По данным ДТА и РФА можно сказать, что осадок свежееосажденного ГОА представляет собой смесь двух модификаций псевдобемита с разной степенью окристаллизованности, а также параметрами кристаллической решетки и степенью дефектности. На кривых ДТГ плохо и хорошо окристаллизованные псевдобемиты характеризуются разложением на разных областях температурного нагрева. На дифрактограммах данного образца широкий пик с $d/n=6.535$ в области углов $2\Theta \sim 10-20^\circ$, по-видимому, является суперпозицией двух пиков, который идентифицируют как два псевдобемита различной структуры. Аналогичная тенденция прослеживается на образцах последующих этапов технологии.

СД-4

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕКСТУРНО-ПРОЧНОСТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК РЗЭ-МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМОПЛАТИНОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА ДОЖИГАНИЯ ИК-12-41 ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ
ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Барбашова П.С., Гуляева Т.И., Дроздов В.А

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: barbashova@mail.ru

Эффективный катализатор дожигания ИК-12-41 представляет собой гранулы γ - Al_2O_3 , модифицированного добавкой суммы оксидов РЗЭ, на поверхность которых нанесена платина (корочное или равномерное нанесение). Содержание платины – $0,4 \pm 0,03$ масс. %, оксидов РЗЭ – 9 ± 1 масс. %. Модифицирование суммой оксидов РЗЭ производится совместным осаждением ионов Ln^{3+} в суспензии гидроксида алюминия псевдобемитной структуры в присутствии NH_4OH .

Методами РФА, газовой пикнометрии, анализа изотерм адсорбции-десорбции азота, определения механической прочности на раздавливание по образующей исследовано изменение соответствующих текстурно-прочностных и структурных характеристик катализатора ИК-12-41, его носителя и γ – Al_2O_3 при термических воздействиях. Кроме того, исследована каталитическая активность образцов ИК-12-41 и аналогичного катализатора, приготовленного на основе немодифицированного оксида алюминия, прокаленных при различных температурах, в реакции окисления метана.

Показано, что наличие в составе катализатора модифицирующей добавки оксидов РЗЭ замедляет полиморфные превращения оксида алюминия, которые, наряду со спеканием образца, являются главной причиной ухудшения текстурных характеристик и потери прочности гранул при повышенных температурах. Сделана попытка объяснить механизм модифицирующего действия оксидов РЗЭ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Баренблат И.О., Голуб Н.П., Гомонай В.И., Секереш К.Ю.

Ужгородский национальный университет, Ужгород

E-mail: igblat@mail.ru

Фосфаты трехвалентных металлов – это большая группа соединений, для которых характерны высокая химическая и термическая устойчивость, развитая удельная поверхность, что дает возможность эффективно использовать их для каталитических и адсорбционных процессов.

Цель данной работы заключалась в исследовании условий синтеза, физико-химических свойств и каталитической активности фосфата никеля в реакции окисления *n*-алканов.

Фосфат никеля синтезировали согласно методике [1]. Для исследования физико-химических свойств фосфата никеля использовали ДТА, РФ, ИЧ-спектроскопический и химический методы анализа. Величину удельной поверхности образца и его кислотность измеряли в зависимости от температуры термообработки. Кислотные свойства исследовали методом Джонсона [1].

Рентгенограмма твердой фазы после термообработки при 973 К значительно отличается от исходной $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует об образовании новой кристаллической формы - $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, что согласуется с результатами ИЧ-спектроскопии.

По мере обезвоживания уменьшается интенсивность полос, которые отвечают валентным и деформационным колебаниям групп-ОН [2]. Адсорбционная вода с исследуемого образца выделяется, в основном, до температуры 383 К, в связи с чем освобождаются кислотные участки, которые становятся доступными для индикаторов с pK_a от +4,8 к -5,6. При этом суммарная кислотность поверхности фосфата никеля увеличивается. Дальнейшее повышение температуры сопровождается постепенным выделением кристаллизационной воды, а после прокаливания при 773, 873 и 973 К кислотность фосфата никеля уменьшается. В этом интервале температур происходит разложение кристаллогидратной структуры фосфата, начинает выделяться химически связанная вода, и при 973 К фосфат переходит в безводную соль. Установлено, что при увеличении температуры термообработки суммарная кислотность поверхности

СД-5

фосфата никеля увеличивается, и максимум кислотности наблюдается в пределах температур 723-823 К. После полной термической обработки фосфат никеля – рентгенокристаллический. Термохимическим преобразованиям $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ отвечает изменение цвета образцов на различных стадиях дегидратации.

Установлена зависимость кислотности поверхности фосфата никеля от температуры прокаливания и от содержания в нем химически связанной воды. Это дает основание сделать предположение, что в процессе дегидратации иона никеля, который образует фосфат, образуются свободные орбитали. Эти вакантные орбитали и связанное с ними средство к электронной паре и являются причиной поверхностной кислотности фосфата [3].

Каталитическую активность фосфата никеля исследовали в реакции окисления метана и пропана на проточной установке. Установлено, что максимальная селективность по формальдегиду в реакции окисления метана достигается при температуре 953 К и составляет 60 %, а выход по CH_2O – 10 %.

При окислении пропана основными продуктами являются акриловая кислота, акролеин, уксусная кислота и уксусный альдегид. В исследуемой системе значительную роль, кроме окисления, играют процессы деструкции пропана, которые протекают в соответствии с механизмом, аналогичным механизму окисления.

Полученные данные свидетельствуют, что синтезированный фосфат никеля владеет большой термической и химической устойчивостью, развитой удельной поверхностью и кислотностью, которая дает возможность эффективно использовать его в процессах каталитического окисления n-алканов [4, 5].

Литература

1. Секереш К.Ю. Изучение физико-химических свойств и каталитической активности фосфатных катализаторов в реакции окисления метана // Дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н.- Ужгород. - 1978. - 140 с.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1982.- 160 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир.- 1985.- с.215-217.
4. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes / N. Golub, V. Gomonay, P. Gomonay and K. Sekeresh // Adsorbtion Science and Technology.- 1999.- Vol. 17, № 5.- P. 403-406.
5. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 320 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ CaO·Al₂O₃ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НОСИТЕЛЕЙ ШН-2 И А-1

Бахтадзе В.Ш., Джанджгава Р.В., Мосидзе В.П., Картвелишвили Д.Г., Харабадзе Н.Д.

Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе АН Грузии, Тбилиси

E-mails: Sophie26@posta.ge, tmars@geo.net.ge, japelch@geo.net.ge

Изучение термической стабильности алюмооксидных носителей и повышение сопротивления спеканию нанесенных высокодисперсных катализаторов имеет важное значение в технологии, связанной с высокотемпературными процессами обезвреживания отходящих газов химических производств и выхлопных газов автотранспорта. Введение стабилизирующих добавок является одним из способов придания термической стабильности нанесенным катализаторам [1-3].

В представленной работе, с применением рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа изучены некоторые закономерности твердофазного взаимодействия отдельных модификаций (γ -, χ -, φ -, α -) оксида алюминия с оксидом кальция при различном их соотношении и температуре.

Основной вывод, который можно сделать по результатам рентгенофазового анализа, табл. 1, состоит в том, что добавление в носитель γ -, χ -Al₂O₃ (ШН-2) до 5 мас. % Са приводит к образованию только СаО·2Al₂O₃ (Са₂); при внесении того же количества оксида кальция в φ -Al₂O₃ образуются значительные количества как Са₂, так и СаО·Al₂O₃ (Са) при их ориентировочном соотношении 9:1. Внесение же в α -Al₂O₃ 5 мас. % Са приводит к образованию только Са. По мере увеличения количества вводимого СаО в γ -, χ -Al₂O₃ и φ -Al₂O₃, происходит постепенный рост содержания Са, и соотношение Са:Са₂ становится равным 1:1, (в отличие от α -Al₂O₃, в которой увеличение содержания СаО до 15 мас. % не приводит к образованию фазы Са₂).

Последовательность твердофазного взаимодействия оксида алюминия с оксидом кальция может быть представлена по следующей схеме: превращение полиморфных модификаций γ -, χ -, φ - и θ -оксида алюминия в α -Al₂O₃, ее связывание с оксидом кальция и образование моно- и диалюминатов кальция. В пользу такого предположения говорит тот факт, что α -Al₂O₃ отличается более высокой реакционной способностью по сравнению с другими модификациями. О вероятности такого механизма указывает

СД-6

также изучение параметров элементарной ячейки α - Al_2O_3 . Связывание α - Al_2O_3 в виде алюмината кальция, ее более высокая реакционная способность, тормозит формирование параметров элементарной ячейки α - Al_2O_3 нормальных размеров.

На дифференциальных ДТА кривых дериватограмм, рис., начиная с образца ШН-2 + 15,0 мас. % Са при 950 °С присутствует четко выраженный экзоэффект, который можно идентифицировать как эффект образования СА. В образце ШН-2 + 10,0 мас. % Са также наблюдаются следы экзоэффекта в том же температурном интервале, что позволяет на основании имеющихся данных разграничить концентрационные пределы образования CA_2 и СА при модифицировании носителя ШН-2 оксидом кальция:

I – ШН-2 + до 8-10 мас. % Са, которому соответствует образование CA_2 ;

II – ШН-2 + >10,0 мас. % Са, при котором образуется СА.

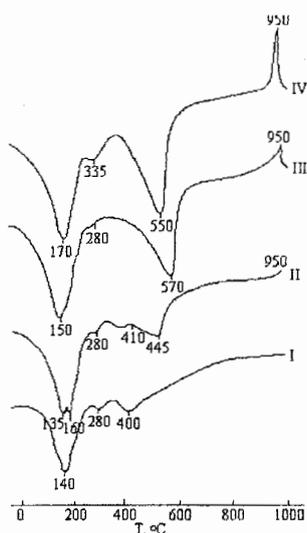


Рис. Кривые ДТА модифицированных носителей:

I. ШН-2 + 5 мас.% Са;

II. ШН-2 + 10 мас.% Са;

III. ШН-2 + 15 мас.% Са; IV. ШН-2 + 25 мас.% Са

Проведенные исследования позволяют заключить, что путем регулирования содержания оксида кальция в носителе из оксида алюминия, а также в зависимости от модификации оксида алюминия (γ -, χ -, α -), можно формировать фазы моно- и диалюминатов кальция, которые отличаются друг от друга строением кристаллической решетки и основными физико-химическими характеристиками. Поэтому сравнение свойств модифицированного носителя, содержащего СА или CA_2 и катализаторов на их основе, представляет интерес и может послужить одним из путей стабилизации носителей ШН-2М [2] и А-1 [3].

Литература

1. Промышленные катализаторы газоочистки. Вып. 1, Новосибирск, 1981, с. 22.
2. Бахтадзе В.Ш. Сб. Советско-французский семинар по катализу (англ.). Новосибирск-90, с. 18.
3. Janjgava R., Bakhtadze V., Mosidze V. Bulletin of the Georgian academy of sciences. 1999, 159, №1, 93-95.

СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМАЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

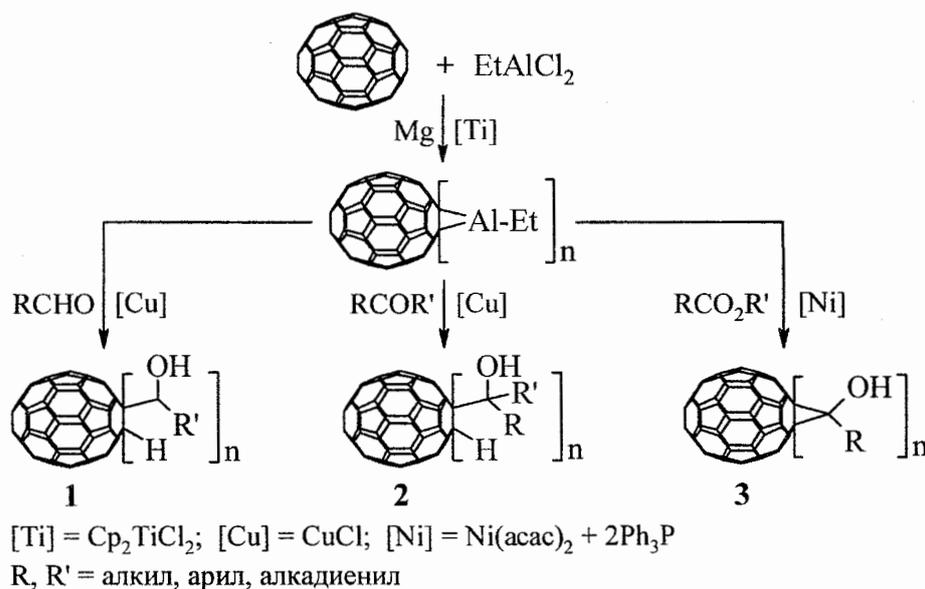
Борисова А.Л., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Разработаны высокоактивные и селективнодействующие катализаторы на основе соединений Ti, Ni- и Cu для получения фуллеренсодержащих спиртов.

Установлено, что 1-этил-2,3-фуллереноалюмациклопропаны, полученные *in situ* циклоалюминированием C_{60} с помощью $EtAlCl_2$ и Mg под действием катализатора Cr_2TiCl_2 , вступают в реакцию с альдегидами, кетонами или эфирами карбоновых кислот в присутствии 10 мол. % солей одновалентной меди или фосфиновых комплексов никеля (20-21 °С, растворитель – толуол) с образованием после гидролиза реакционной массы фуллеренсодержащих вторичных (1), третичных (2) спиртов или 2,3-фуллереноциклопропанолов (3) с выходами 60-85 %.



Обсуждается наиболее вероятный механизм формирования фуллеренсодержащих спиртов (1) – (3) под действием гомогенных катализаторов на основе Ti, Ni и Cu.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-03-33050, 02-03-97903).

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ ТЕКСТУРЫ НОСИТЕЛЯ КАК ОДИН ИЗ ПУТЕЙ
ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА
ДИМЕРИЗАЦИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА**

Васильева В.С., Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Талзи В.П., Лавренов А.В., Зык А.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: vikincat@yandex.ru

Димер α -метилстирола используется как регулятор молекулярной массы полистирола, а также, после полного гидрирования, в качестве основы высокотяговых масел для фрикционных передач [1].

В промышленной практике для синтеза димеров используются различные гомогенные и гетерогенные кислотные катализаторы: жидкие органические и неорганические кислоты, ионообменные смолы, активированные глины, оксиды металлов и др.

Недостатки гомогенных катализаторов связаны с необходимостью дополнительной стадии очистки продукта и с образованием кислых стоков. Твердые же контакты не всегда обеспечивают высокую конверсию исходного мономера и селективность образования линейных димеров [1].

Катализатор с общим названием «твердая фосфорная кислота» - эффективный катализатор процесса димеризации АМС. Однако, ориентируясь на промышленный выпуск α -димера с содержанием 93 % основного вещества, в настоящее время, согласно литературным данным, достигнутая селективность по α -димеру не превышает 80 %. В связи с этим, задача повышения селективности реакции димеризации α -метилстирола по α -димеру является актуальной.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния пористой текстуры носителя катализатора « $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{C}$ » на селективность реакции димеризации α -метилстирола.

В качестве углеродного носителя выбран носитель типа «Сибунит», что обусловлено двумя причинами:

- (1) «Сибунит» – инертный в условиях реакции материал, и следует ожидать, что в этом случае природа носителя не оказывает влияние на состав продуктов

димеризации. Химический состав реакционной смеси будет определяться, в основном, количеством и распределением активного компонента (H_3PO_4) по носителю и температурой процесса.

- (2) Гибкая технология синтеза «Сибунита» и ассортимент исходного сырья позволяют варьировать текстуру данного носителя в широких пределах.

Текстурные характеристики носителей «Сибунит», использованных в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики носителей типа «Сибунит».

№ обр.	Исходное сырье	$A_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$			Средний радиус пор, Å	
			Суммарный, V_{Σ}	$V_{\text{пор с } R < 100 \text{Å}}$	$V_{\text{пор с } R > 100 \text{Å}}$	R_1	R_2
1.	ТУ П-267	418	0,25	0,11	0,14	200	2000
2.	ТУ П-514	316	0,29	0,15	0,12	250	-
3.	ТУ П-803	280	0,63	0	0,63	2000	-

Как видно из таблицы, удельная поверхность $A_{БЭТ}$ выбранных образцов варьируется от 280 до 418 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом суммарный объем пор V_{Σ} , доля пор с $R > 100 \text{Å}$ различаются существенно: в 2-5 раз.

В ходе эксперимента установлено, что большинство испытанных катализаторов « $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{C}$ » в условиях реакции обнаруживают высокую степень конверсии. Однако, состав продуктов реакции существенно различается и определяется пористой текстурой носителя.

Литература

1. Я.И. Исаков и др. Димеризация α -метилстирола в присутствии катализаторов на основе цеолитоподобных кристаллических алюмофосфатов. //Нефтехимия, 1999, т.39, №4, с.278-283.

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО КАРБИДА
ВОЛЬФРАМА ИЗ ЛОМА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ**Габ А.И., Ускова Н.Н.¹, Глушаков В.Г.¹, Малышев В.В.*Национальный технический университет Украины*¹*«Киевский политехнический институт», Киев*²*Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев**E-mail: victor_malyshev@mail.ru*

С целью возвращения в производство карбида вольфрама необходимо изыскивать возможность вторичной переработки его отходов. В качестве таковых могут быть использованы твердые сплавы (ТС) матриц отработанного бурового и режущего инструмента, лом. Существующие методы выделения компонентов ТС отличаются друг от друга не только режимом обработки, но и природой применяемых химических реагентов. Существенным недостатком группы методов растворения компонентов ТС различными кислотами и их смесями является токсичность применяемых реагентов. Частично устраняет его способ переработки отработанного алмазного и ТС инструмента анодным растворением в гидроксидхлоридном расплаве.

Применение растворов фосфорной кислоты в качестве электролита, в отличие от расплавленных сред, позволяет селективно разделить компоненты ТС и выделить собственно карбид вольфрама, пригодный для возвращения в производство. Для изучения анодного растворения электродов из сплава WC-Co использовали трехэлектродную систему. Рабочим электролитом служил 1.25M раствор фосфорной кислоты H₃PO₄. Электроды твердого сплава представляли собой штабики WC-6 %Co (ВК-6). Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного каломельного электрода, расположенного вне ячейки и связанного с ней через солевой мостик.

На поляризационных кривых анодного растворения электрода из ВК-6 отчетливо наблюдается три участка. На первом $-(0.30-0.05 \text{ В})$ значения логарифма плотности тока увеличиваются линейно с ростом потенциала. При значениях потенциала -0.02 В ток резко падает и остается практически постоянным, пока потенциал не возрастает до 0.70 В (участок II). При дальнейшем повышении потенциала ток снова экспоненциально возрастает (участок III). Анодное растворение штабиков ВК-6 осуществляли в потенциостатическом режиме при значениях потенциала $-(0.25-0.05) \text{ В}$,

соответствующих первому участку потенциостатической кривой. При этом ток медленно уменьшается во времени (обычно в течение 10-12 час.), а затем практически не изменяется. На шлифе поперечного сечения штабика ВК-6, подвергнутого анодному растворению, визуально можно выделить две зоны. Наблюдаемая граница отделяет основу, не подвергшуюся растворению, от частично растворенного слоя. Согласно результатам рентгенофазового анализа подвергшийся растворению слой состоит из фазы WC. Кобальт и вольфрам в ней не обнаружены. Эти данные подтверждают и результаты микрорентгеноспектрального анализа. Содержание вольфрама в растворенном слое ниже эталонного вольфрамового образца и составляет 93.1-93.8 %, что соответствует его массовому содержанию в карбиде.

Анализ растворов после анодного растворения сплавов и результаты металлографического, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального анализов позволяют утверждать, что на участке I поляризационной кривой селективно растворяется фаза Co-W, оставляя в штабике зерна WC. Процесс растворения при этом можно представить в виде выражений:



Селективное растворение фазы Co-W может быть применено для переработки лома твердых сплавов. При этом желательно, чтобы отделение кобальта от карбида осуществлялось при как можно меньшем расходе энергии. После растворения фазы Co-W остаток карбида вольфрама после измельчения повторно пригоден к использованию в качестве катализатора в реакциях электровыделения и электрорастворения водорода в растворах минеральных кислот [1-3].

- [1] Мальшев В.В., Ускова Н.Н., Габ А.И. Высокотемпературная селективная экстракция вольфрама из вольфрамовых концентратов в ионных расплавах // Журн. неорг. химии.- 2002.- Т.47, №11.- С.1770-1771.
- [2] Мальшев В.В., Бутов С.А., Габ А.И., Ускова Н.Н., Грицай Т.Г. Переработка отходов твердых сплавов карбид вольфрама-кобальт в растворах фосфорной кислоты // Экологические и ресурсосбережение.- 2003, №3.- С.33-36.
- [3] Мальшев В.В., Бутов С.А. Разделение кобальта и карбида вольфрама анодным растворением твердых сплавов в растворах фосфорной кислоты // Журн. прикл. химии.- 2003.- Т.76, Вып.3.-С.398-401.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Газимзянов Н.Р., Данилова Л.Г., Опанина И.В.¹, Шутко Е.В.¹, Брук Л.Г.¹

ООО «АЛВИГО-М», Москва

¹*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: N_Gazim@mail.ru

Реакция окисления СО широко используется при изучении процессов окисления в качестве одной из сравнительно простых моделей. Результаты исследования катализаторов окисления СО находят практическое применение при разработке эффективных средств индивидуальной и коллективной защиты жителей мегаполисов, а также для спасения людей в чрезвычайных ситуациях, например, при пожарах. Большинство наиболее эффективных катализаторов окисления СО получают методами пропитки алюмооксидного носителя и содержат в качестве активных компонентов благородные металлы или их соединения. Очень важную роль в достижении высокой эффективности катализатора играют свойства носителя.

Данное сообщение посвящено изучению влияния характера пористой структуры носителя на активность пропиточных катализаторов низкотемпературного окисления СО. В качестве активных компонентов использовали соединения Pd(II) и Cu(II), которые наносили методом холодной пропитки. Каталитические испытания проводили при температуре 20-25 °С и при атмосферном давлении.

Предварительные испытания каталитической активности показали, что наибольшую активность проявляют катализаторы на носителях с бипористой структурой. Поэтому основное внимание уделялось носителям, имеющим ярко выраженное бимодальное распределение пор, и способам регулирования пористой структуры носителя. Были изучены следующие факторы, влияющие на характеристики пористой структуры.

1. Влияние характера осаждения (различные промышленные широкопористые носители).
2. Влияние температуры прокалики.
3. Влияние условий пептизации.
4. Влияние количества цеолита в составе носителя.

Обнаруженные закономерности обсуждаются в докладе.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КПП ТОЛУОЛЬНОЙ ОТМЫВКОЙ

Галиева Ф.А., Баженов Ю.П., Чибдаева М.З., Мухаметзянова М.В.

ЗАО «Каучук», Стерлитамак

E-mail: mail@kautschuk.ru

Для очистки пиролизной фракции C_4 от ацетиленовых углеводородов на нашем предприятии используется катализатор КПП с содержанием металлического палладия до 2 %. Согласно ТУ 6-09-5514-89, максимальный пробег эффективной работы катализатора – 6000 часов. При длительной эксплуатации катализатора без регенерации активность катализатора (степень гидрирования ацетиленовых углеводородов) снижается с 95 до 25-30 %, при этом снижается селективность процесса, увеличиваются потери дивинила. Для восстановления активности катализатора обычно проводят окислительную регенерацию, которая дает хороший эффект, но этот способ регенерации требует больших энергетических затрат.

Поэтому был предложен более дешевый и доступный метод – регенерация отработанного катализатора отмывкой органическим растворителем.

В данной работе в качестве растворителей использованы гексан, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензольная фракция, гексановая фракция, бензиновая фракция, диэтиловый эфир. Работы проводились с образцами, имеющими следующие характеристики (таблица № 1).

Таблица № 1

Характеристика отработанного катализатора КПП

Катализатор КПП	Содержание Pd, % мас.	ОПП при $t=900^{\circ}C$, % мас.	Удельная поверхность, m^2/g	Степень гидрирования ацетиленовых у/в
Свежий	1,9	92,47	160-180	95
Образец № 1	1,6	88,47	97,91	25-30
Образец № 2	1,23	87,42	143,6	44-54
Образец № 3	1,44	93,31	146	67-70
Образец № 4	1,58	94,6	154,6	67,72

Анализ данных таблицы показывает, что отработанный катализатор характеризуется низкой степенью гидрирования ацетиленовых углеводородов, низкой удельной поверхностью и низким содержанием палладия.

СД-11

В таблице № 2 представлены результаты проведенных исследований по очистке отработанного катализатора КПП от тяжелых углеводородов в зависимости от природы растворителя, температуры и времени обработки на примере образца № 1.

Таблица № 2

Выбор растворителя для эффективной очистки катализатора КПП от тяжелых углеводородов

Растворитель	Удельная поверхность, м ² /г	Время обработки	t обработки, °С
Диэтиловый эфир	112,65	4	20
Толуол	150,38	4	40
Толуол	158,75	4	60
Хлороформ	106,78	4	40
Хлороформ	140,82	4	60
Хлороформ	136,62	8	40
Четыреххлористый углерод	125,95	4	40
Ацетон	106	4	40
Гексан	128	4	40
Гексановая фракция	144	4	40

Из данных таблицы следует, что хороший эффект был получен при обработке катализатора горячим толуолом. В дальнейшем, на других образцах катализатора КПП с пробегом от 400 до 6600 часов было показано, что обработка катализатора горячим толуолом приводит к восстановлению активности катализатора до 75-85 % и увеличению удельной поверхности катализатора до 155-171 м²/г.

Указанный метод регенерации отработанного катализатора КПП внедрен на действующем производстве на ЗАО «Каучук». Регенерация катализатора КПП с пробегом 3800 часов отмывкой горячим толуолом позволила увеличить степень гидрирования ацетиленовых углеводородов с 55 % до 85 %, с пробегом 8600 часов – с 2 % до 55 %.

Таким образом, метод регенерации отработанного катализатора КПП отмывкой горячим толуолом позволяет увеличить срок службы катализатора за счет удаления с поверхности тяжелых углеводородов, что приводит к восстановлению удельной поверхности катализатора. Идентификация тяжелых углеводородов толуольного экстракта показала наличие углеводородов С₈ и выше.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В СИНТЕЗЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

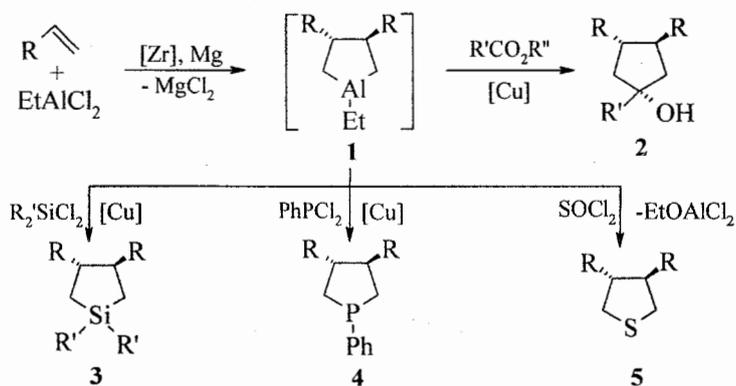
Гилязев Р.Р., Хафизова Л.О., Кунакова Р.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

В докладе обсуждаются “однореакторные” методы синтеза циклопентанолов, фосфанов, силациклопентанов, тиофанов с помощью циклических алюминийорганических соединений и катализаторов на основе переходных металлов.

Установлено, что *транс*-3,4-диалкилалюомациклопентаны (**1**), полученные *in situ* циклоалюминированием α -олефинов с помощью EtAlCl_2 в присутствии Mg и каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 , вступают в реакцию с эфирами карбоновых кислот под действием солей одновалентной меди в качестве катализатора с образованием после кислотного гидролиза 1,3,4-триалкилциклопентанолов (**2**) с выходами 60-70 %. Взаимодействием алюомациклопентанов (**1**) с дихлорсиланами или дихлорфосфинами в присутствии медных катализаторов (CuCl , CuBr , CuI , 10-15 мол. %, 20 °С, 8 часов, растворитель – ТГФ) получены соответствующие силациклопентаны (**3**) и фосфанлы (**4**) с выходами 50-60 %.



Показано, что при температуре -40 °С алюомациклопентаны вступают в реакцию с тионилхлоридом с селективным образованием *транс*-3,4-диалкилтиофанов (**5**). Обсуждается вероятный механизм формирования карбо- и гетероциклических соединений с участием катализаторов на основе переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-03-33050, 02-03-97904).

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Голуб Н.П., Гомонай В.И., Секереш К.Ю., Баренблат И.О.

Ужгородский национальный университет, Ужгород

E-mail: igblat@mail.ru

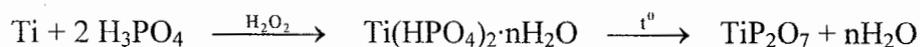
Одним из наиболее рациональных путей переработки металлического титанового порошка как отхода производства является превращение его в фосфат титана, который может быть использован в качестве пигмента, адсорбента, наполнителя пластмасс и как катализатор. В литературе известны разные методы получения фосфата титана, в частности, при взаимодействии сульфата титана и фосфорной кислоты [1]. Недостатком данного метода является небольшой выход продукта и его многостадийность. Известен также метод получения фосфата титана путем обработки хлоридов или хлороксидов фосфора и титана кислородом с дальнейшей термообработкой продуктов реакции при температуре 1073-1473 К [2]. Недостатком этого метода является проведение процесса в атмосфере кислорода, который связан с взрывоопасностью и наличием в конечном продукте свободного оксида фосфора (V). Процесс синтеза фосфата титана непосредственным растворением металлического порошка титана в ортофосфорной кислоте происходит очень слабо, даже в концентрированных растворах и при нагревании. Ускорить процесс растворения титана и превращение его в соль фосфорной кислоты можно с помощью промотора. В качестве промоторов могут использоваться минеральные кислоты (HF, HCl, HNO₃ и другие), органические кислоты (щавелевая, уксусная, янтарная и прочие), а также некоторые другие химические соединения. В работе [3] описан процесс превращения металлического титана в фосфат титана с применением промотора – щавелевой кислоты (COOH)₂. Недостатком данного метода является высокая стоимость щавелевой кислоты и большая скорость ее разложения во время процесса.

Цель данной работы – разработка способа переработки отходов титановых производств в ценные продукты и выбор дешевого эффективного промотора данного процесса. Для выбора промотора сравнивали кинетику растворения титана в фосфорной кислоте в присутствии промоторов различной природы. В качестве стандарта использовали щавелевую кислоту. Соотношение Ti:H₃PO₄ составляло 1:2.

Установлено, что наиболее эффективным промотором для данного процесса является H_2O_2 [4, 5].

Установлено также, что свойства кислого ортофосфата (величина поверхности, сорбционные свойства, кристалличность, содержание адсорбционной и кристаллизационной воды и другие) зависят от режима процесса: температуры реакционной смеси, интенсивности его перемешивания. Однако свойства конечного продукта – пирофосфата титана (TiP_2O_7) практически не зависят от указанных технологических параметров. Методами ДТА, РФ и ИЧ-спектроскопии исследованы изменения, которые происходят в процессе нагревания до 1473 К в кристаллогидрате $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также изучен механизм образования TiP_2O_7 при дегидратации [6, 7].

Схематически данный процесс превращения титана в фосфат титана можно изобразить следующим образом:



Синтезированный титанфосфатный катализатор принадлежит к кислотно-основным катализаторам и поэтому может быть эффективно использован в процессе селективного окисления n-алканов в ценные кислородосодержащие продукты [8-9].

Литература

1. А. с. СССР № 905324, МКИ С23 С 11/14, 1981.
2. А. с. СССР № 1108231 F 1/18, 1984.
3. А. с. Великобритании № 1455464 МКИ С23 С 1/001, 1972.
4. А. с. № 1738754 /SU/. Способ получения пирофосфата титана / Гомонай В.И., Дрозденко В.А., Секереш К.Ю. – А1С01 В25/42. – Оpubл. 07.06.1992, Бюл. изобр. №21.
5. Декларацийний патент на винахід у № 53510А (UA) “Спосіб хімічної обробки виробів з титану” / Гомонай В.І., Дрозденко В.А., Секереш К.Ю., Голуб Н.П.- С2391/06.- Оpubл. 15.01.2003, Бюл. №1.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1982.- 160 с.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир.- 1985.- С. 215-217.
8. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов // Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н.- К.: ИФХ АН УССР.- 1990.- 320 с.
9. Synthesis and Modification of Catalists of the Partial Oxidation of n-Alkanes / N. Golub, V. Gomonay, P. Gomonay and K. Sekeresh // Adsorbtion Science and Technology.- 1999.- Vol. 17, № 5.- P. 403-406.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Грачёва Е.Н., Мойсеев М.М.¹, Ефремов В.Н., Голосман Е.З.

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск

¹*Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск*

E-mail: gez@novomoskovsk.ru

В процессе глубокого окисления метана широко применяют катализаторы на основе металлов платиновой группы, а также более дешевые оксидные катализаторы. Высокую каталитическую активность проявляют оксиды переходных металлов, в особенности оксиды кобальта, марганца, никеля и меди. Проведенные в Новомосковском институте азотной промышленности исследования показали, что никельмедные катализаторы обладают активностью, близкой к активности катализаторов на основе драгоценных металлов.

Для приготовления никельмедькобальтового катализатора нанесенного типа использовали алюмооксидный носитель катализатора конверсии природного газа с водяным паром марки НИАП-22. Носитель изготавливают методом шликерного литья с последующим высокотемпературным обжигом (1450 °С). Он имеет механическую прочность 500 Н, насыпную плотность 0,9 кг/дм³, пористость 50,0 % и водопоглощение 25 %. Фазовый состав носителя представлен одной фазой α -Al₂O₃. Данный носитель имеет сложную геометрическую форму.

Катализатор изготавливали пропиткой носителя водными растворами азотнокислых солей Ni, Cu, Co и Al. Выбор оптимального состава катализатора проводили с помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента с реализацией плана Дрейпера-Лоуренса. Максимально допустимое содержание активных компонентов составляло 15 % масс. В зависимости от концентрации компонентов осуществляли одно – четырехкратную пропитку при температуре 50 °С в течение 1,0 часа. После пропитки образцы сушили на воздухе в течение 24 часов, затем прокачивали 4 часа при температуре 400 °С. Было сделано допущение, что поверхность отклика удовлетворительно описывается полиномом третьей степени приближения.

Оптимизацию состава проводили по следующим свойствам: механическая прочность, удельная поверхность, пористость, температура зажигания и каталитическая активность в процессе глубокого каталитического окисления метана, оцениваемая по температурам достижения 50 и 100 %-ной степени превращения. Анализ значений

расчетного и экспериментального химического состава показывает, что они удовлетворительно коррелируют между собой.

Влияние условий приготовления (время и температура пропитки, число пропиток и температура прокаливания) на основные свойства были изучены для катализатора оптимального состава. Установлено, что увеличение времени пропитки с 0,5 до 2,0 ч и температуры пропиточного раствора с 50 до 80 °С приводит к росту количества активных компонентов в катализаторе и падению значений механической прочности. Установлен факт роста механической прочности с увеличением числа пропиток. Дано объяснение этого явления с позиций теории физико-химической механики твердых дисперсных тел П.А. Ребиндера. Фазовый состав просушенных и прокаленных образцов катализатора представлен α -Al₂O₃, Co₃O₄, твердым раствором NiO–CuO как на основе NiO, так и CuO. Дисперсность твердого раствора находится в пределах 300–350 Å. Установлено, что в процессе пропитки не происходит химического взаимодействия активных компонентов с носителем. Определены пористость и механическая прочность на различных стадиях процесса приготовления. Установлена многостадийность активации катализатора. Обнаружено образование на этой стадии никельмедного твердого раствора с параметром решетки 3,546 Å, являющегося активной составляющей катализатора, максимальное содержание которого достигается при соотношении Ni/Cu = 3/1.

Промышленные испытания разработанного катализатора проводились на Кирово-Чепецком химическом комбинате в производстве слабой азотной кислоты на агрегате УКЛ-7. Опытная партия (500 кг) данного катализатора была загружена на вторую полку реактора высокотемпературной селективной очистки хвостовых газов от оксидов азота с помощью аммиака. Вторая ступень предназначена для нагрева до 700-760 °С очищенных хвостовых газов за счет тепла каталитической реакции окисления природного газа перед подачей их в газовую турбину ГТТ-3М. Проведенные испытания показали, что катализатор проявляет более высокую активность, чем никельмедный контакт смешанного типа марки НКО-2-3, о чем свидетельствует более высокая температура отходящего газа и меньшие содержания в нем оксида углерода и метана.

Литература

1. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1987. – 536 с.
2. Ефремов В.Н., Зиновьева Т.А., Тесакова Г.М. и др. Каталитическое восстановление оксидов азота на никельмедных катализаторах нанесенного типа. ЖПХ, 2000, т.73, вып. 2, с.246-251.

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИИ
МОНТМОРИЛЛОНИТ-SiO₂ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПРИРОДЫ
ПРЕДШЕСТВЕННИКА ОКСИДА КРЕМНИЯ**

Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Композиции на основе индивидуальных оксидов с вовлечением природного активированного монтмориллонита позволяют в широком диапазоне регулировать пористую структуру и механическую прочность материалов, используемых в адсорбции и катализе. Учитывая высокую пластичность таких композиций, на их основе могут готовиться сложные формованные изделия, например, блоки. Кроме того, необходимо учитывать, что использование монтмориллонита позволяет готовить методом экструзии такие трудно формуемые вещества, как аморфный алюмосиликат и оксид кремния, гель кремниевой кислоты.

В данной работе синтезированы композиции оксид кремния-монтмориллонит при использовании трех источников SiO₂:

- 1). Серия СМ- золь кремниевой кислоты с содержанием 20 % масс. SiO₂;
- 2). Серия КМ– свежеприготовленный гель (гидратированный порошок) кремниевой кислоты с содержанием 40 % масс. SiO₂;
- 3). Серия АМ – порошок промышленного аэросила.

Во всех композициях использовалась кальциевая форма монтмориллонита Таганского месторождения (Казахстан). По данным РФА и химического анализа Са-монтмориллонит является фактически мономинеральным сырьем и содержит менее 3 % примесей.

При приготовлении композиций монтмориллонита с другим компонентом использовалась суспензия полностью гидратированной глины с содержанием сухого вещества от 20 до 25 % масс. Общая схема получения исследуемых композиций включала стадии: формирования гомогенизированных суспензий исходных веществ, фильтрации, упаривания, формовки, сушки и прокаливания при 500 °С.

По адсорбции азота исследованы характеристики удельной поверхности и пористой структуры полученных образцов. Проведен анализ изменения распределения пор по размерам (РПР) в разных по составу композициях. Основные характеристики текстуры приведены в таблице.

Таблица. Сопоставление величин пористой структуры композиции при использовании золя, геля кремниевой кислоты и порошка аэросила.

% масс. глины	Золь			Гель			Аэросил		
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор.}$, см ³ /г	* $D_{пор.}$, нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор.}$, см ³ /г	* $D_{пор.}$, нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор.}$, см ³ /г	* $D_{пор.}$, нм
0	295±8	0.563	7.4;	349±10	0,472	~6; ~15, ~30; ~46	219±6	0.595	26.8
20	-	-	-	292±8	0,403	~6, 14, 44	184±5	0.537	29.6
40	208±6	0.400	8.9	206±6	0,334	~7, 15, 35	139±4	0.363	29.3
60	167±5	0.330	9.7	132±4	0,209	~7, 15, 28	118±3	0.269	26.3
80	125±4	0.263	9.7	109±3	0,162	~5; 14; 26	88±2	0.227	28.3
100	54±2	0.049	~ 4.0; ~ 80	54±2	0.049	~ 4.0; ~ 80	54±2	0.049	~ 4.0; ~ 80

*- диаметр пор определен из кривых РПР адсорбционной ветви изотерм (модель несвязанных цилиндрических пор с дном).

Показано, что удельная поверхность и пористость композиций определяется преимущественно вкладом оксида кремния, как наиболее дисперсного компонента. Однако, характер изменения характеристик текстуры образцов, полученных из золя и геля кремниевой кислоты в качестве предшественника SiO₂, при варьировании содержания глины не носит аддитивный характер, как для системы монтмориллонит-аэросил. Кроме того, эти изменения различны в зависимости от используемого предшественника SiO₂ (золь или гель). Так, в образцах серии CM-SiO₂ при увеличении содержания глины от 40 до 80 % масс. доля объема пор в интервале 10-40 нм увеличилась с 68 до 75 %. Соответственно уменьшилась доля пор с размерами 4-10 нм от 31 % до 25 %, что приводит к некоторому увеличению среднего размера пор от 5-7 до 10-12 нм. РПР в этих композициях имеет монодисперсный характер, как и для оксида кремния, хотя для чистой глины наблюдается бидисперсия.

Для образцов серии KM-SiO₂, где наблюдается широкое полимодальное РПР, наоборот, при увеличении содержания глины до 80 % наблюдается перераспределение пор в сторону увеличения содержания более мелких. Так, доля объема пор с $D_{пор} < 20$ нм увеличивается от 40 до 55 %. Крупные поры с размерами более 40 нм практически исчезают, а появляются поры со средним размером 26-28 нм.

Результаты исследования указывают на проявление эффекта взаимодействия между компонентами на уровне супрамолекулярной структуры композиций, приготовленных на основе однородных суспензий глины и золь-геля SiO₂.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ
БЕЗХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА ДЛЯ СИНТЕЗА
ВИНИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТИЛЕНА, УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И КИСЛОРОДА**

Ерицян В.К., Сергеева С.Н., Бадалян В.Е., Восканян П.С.

Ереванский НИИ «Пластполимер», Ереван

E-mail: vladis@netsys.am

Для производства винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода в газовой фазе применяется катализатор на основе палладия, золота и ацетата калия, нанесенных на пористый алюмосиликатный носитель.

Для приготовления таких катализаторов применяются водорастворимые хлористые соли драгметаллов. Процесс приготовления катализатора многостадийный и длительный, требующий тщательной отмывки от ионов хлора, являющегося сильным каталитическим ядом.

Цель настоящих исследований - разработка более эффективного катализатора и упрощение технологии его приготовления за счет применения безхлоридных солей драгметаллов. С этой целью специально были синтезированы различные соли палладия и золота, не содержащие хлора.

Исследования показали, что наиболее приемлемыми являются ацетат палладия и комплексная соль золота тетраминауронитрат $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ [3].

Был подобран растворитель, пригодный для одновременного растворения соли палладия, золота и ацетата калия. Активные компоненты наносились на носитель из водного раствора уксусной кислоты, по влагоемкости носителя. После чего катализатор сушился в токе воздуха при температуре, не превышающей 80-85 °С.

Изучалось также влияние методов восстановления драгметаллов после сушки катализатора. Восстановление проводилось током этилена и этиленово-азотной смесью при различных температурах, а также водным раствором гидразин-гидрата.

Установлено, что наиболее эффективным методом восстановления является обработка катализатора этиленово-азотной смесью с содержанием этилена до 10 % объема при температуре 150-180 °С. Процесс восстановления может проводится непосредственно в реакторе синтеза винилацетата.

Испытание катализаторов проводилось на стендовой установке синтеза при температуре 155 °С и давлении 8 атм.

Активность катализаторов, полученных указанным способом, на 20-25 % превышает активность катализаторов, полученных на основе хлористых солей драгметаллов.

Разработанная технология получения катализатора позволяет значительно упростить технологию его приготовления с одновременным увеличением его активности.

Проведены успешные испытания разработанного катализатора на тестовой установке производства винилацетата ООО «Ставролен» (г. Буденновск).

Литература

Р. Паддефет «Химия золота», Москва, 1982. издательство «Мир», стр. 78

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ
С УВЕЛИЧЕНИЕМ РЕСУРСА СЛУЖБЫ КАТАЛИЗАТОРА**

Ёлшин А.И., Алиев Р.Р.¹, Томин В.П.

ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск

¹*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва*

E-mail: ElshinAI@anhk.yukos.ru

В последние годы наблюдается резкое ужесточение технических требований к качеству дизельных топлив. Остаточное содержание сернистых соединений ограничено 0,05 % (вместо 0,2 %), а в перспективе намечено снижение до 0,035 и 0,0015 %.

Указанное включает повышенные требования к процессу гидроочистки и используемым катализаторам.

В ходе проведенных лабораторных и опытных работ были определены следующие закономерности:

- подобран катализатор АГКД-205А с оптимальной структурой, позволяющей наиболее эффективно проводить процесс гидроочистки при низких температурах;
- целесообразность использования для удаления механических примесей в качестве защитного слоя специального катализатора ФОР-1, обеспечивающего снижение перепада давления в реакторе;
- в связи с увеличением срока службы катализатора необходимо обратить внимание на его высокие прочностные свойства;
- необходимость полного сульфидирования алюмоникельмолибденового катализатора с целью уменьшения крекирующих функций;
- пуск установки предпочтительно проводить на более легком сырье, а в качестве сырья желательно использование прямогонной фракции без вовлечения вторичных видов продуктов;
- процесс гидроочистки проводить при давлении около 4,0 МПа;

Осуществление разработанных технологических решений на промышленной установке Л-21-6 Ангарского НПЗ позволило организовать производство дизельного топлива с содержанием серы менее 0,05 %. Процесс осуществляют при $P=3,7$ МПа,

обычной скорости подачи сырья 2,7-3,0 ч⁻¹ и температуре 340-345 °С. При этом в течение 1,5 лет катализатор АГКД-205А обеспечивает получение продукта необходимого качества без увеличения температуры процесса.

Таким образом, межрегенерационный период может быть увеличен до 3-х лет, а общий срок службы катализатора доведен до 6-7 лет.

Внедрение указанных рекомендаций обеспечило уменьшение энергозатрат на 10-12%, увеличение производительности установки на 5-7 %, уменьшение расхода катализатора на 20 %.

Анализ технологических показателей свидетельствует о том, что на действующей установке возможно получение дизельного топлива с содержанием серы менее 0,035 %. Дальнейшее улучшение качества гидрогенизата со сниженным содержанием сернистых и ароматических углеводородов (для получения экологически чистого дизельного топлива) может быть осуществлено только при реконструкции установки с увеличением давления в реакторах до 5,0-6,0 МПа.

Литература

1. Ёлшин А.И., Ануфриев В.И., Кукс И.В., Алиев Р.Р., Сердюк Ф.И. Химия и технология топлив и масел, 2000, №3, с.36-38
2. Алиев Р.Р., Ёлшин А.И., Сердюк Ф.И. Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, №6, с.15-18
3. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Химия, 1987, с.224
4. Патент РФ №2084285 от 08.08.95 Алиев Р.Р., Порублев М.А., Зеленцов Ю.Н., Целютина М.И., Яскин В.П., Ёлшин А.И., Осокина Н.А.

**ВАНАДИЙ-ЦЕЗИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО
НАФТАЛИНА ВО ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД**

Жаров К.Г.

*ОАО "Западно-Сибирский металлургический комбинат", Новокузнецк**E-mail: gorodeckiy@yandex.ru*

В настоящее время катализаторы окисления нафталина во фталевый ангидрид не производятся; прекращен выпуск очищенных сортов нафталина; качество технических сортов нафталина в связи с изменением степени пиролиза каменноугольной смолы существенно ухудшилось; эксплуатируемые с 70-х годов цеха производства фталевых ангидридов (ФА) требуют ремонта контактных аппаратов, замены катализаторов. Использование высокопроизводительных катализаторов окисления о-ксилола во ФА с полной реализацией их высокого потенциала на устаревшем малопродуктивном оборудовании малотоннажных цехов окисления нафталина экономически не выгодно, замена старого катализатора на катализатор нового поколения требует больших капиталовложений в реконструкцию производства.

Проблема разработки нового катализатора производства ФА из нафталина, более устойчивого при работе на технических сортах нафталина, в условиях высоких нагрузок, в течение длительного времени эксплуатации, является актуальной.

Цель работы – повышение устойчивости катализатора, увеличение выхода ФА при окислении технических сортов коксохимического нафталина.

Поставленная цель достигается разработкой рецептуры ванадий-цезиевого шарикового катализатора с повышенным содержанием цезия, аналогичного по структуре ранее эксплуатируемому ванадий-калий-сульфатносиликагелевому катализатору.

Установлено, что для функционирования ванадий-калий-сульфатносиликагелевых катализаторов окисления нафталина во ФА с высокой селективностью необходимо содержание в них в условиях эксплуатации определенного количества сульфат-ионов. Примеси непредельных соединений в нафталине и повышенные температуры процесса окисления увеличивают унос серы в виде сернистого ангидрида из катализатора и ухудшают его свойства. Замена калия на цезий повышает окисленность катализатора в стационарном состоянии и его устойчивость к дезактивации.

Разработанный ванадий-цезиевый шариковый катализатор марки ВЦШ представляет собой шарики диаметром 4-7 мм, насыпной плотностью 0,65-0,75 кг/дм³, имеет срок эксплуатации более 30 лет, при нагрузке по нафталину 50,0-54,0 г/л катализатора в час, дает выход ФА 106-109 % вес.

Катализатор готовится путем пропитки шарикового силикагеля, предварительно подвергнутого гидротермальной обработке, серноокислым водным раствором сульфата ванадила и сульфатами щелочных металлов. Раствор сульфата ванадила получается при взаимодействии пятиоксида ванадия и расчетного количества щавелевой кислоты в водной серной кислоте при 80-90 °С, пропитка осуществляется при температуре 85-90 °С, сушка – при 100-120 °С, активация в токе воздуха - при температуре 380-390 °С.

Катализатор испытывали в процессе окисления нафталина во ФА на проточно-циркуляционной установке в единице зерна катализатора, в проточном стеклянном реакторе с объемом загрузки 100 см³ гранул катализатора промышленного размера, в контактном аппарате с 1 и 20 контактными трубками промышленного образца. Исследовали катализатор в интервале температур окисления нафталина: 350-380 °С, при объемной скорости 500-900 ч⁻¹, нагрузке по нафталину 44-60 г/л час катализатора, концентрации нафталино-воздушной смеси 43-45 г/м³. Степень превращения нафталина составляла, % мол.: во ФА – 94,6-97,7, малеиновый ангидрид – 1,4-2,2, 1,4-нафтохинон – 0,8-4,0. Степень превращения нафталина во ФА на разработанном катализаторе на 6-10 % мол. выше, чем на эксплуатируемых катализаторах такого типа - марок ВКШ-65, ВКШ-71, выход 1,4-нафтохинона уменьшается в 2 раза. Нагрузка на катализатор увеличивается с 40 г/л час до 54 г/л час при использовании технического нафталина с температурой кристаллизации 78,6-79,0 °С, содержанием индола до 0,2 % масс., окраске - 8,0-15,0 единиц иодометрической шкалы.

Разработана рецептура, регламент приготовления катализатора, выполнен проект, на ОАО «ЗСМК» строится установка по производству опытно-промышленных партий ванадий-цезиевого шарикового катализатора для окисления технических сортов коксохимического нафталина во фталевый ангидрид.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Зеленин В.И., Рычков В.Н.

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

E-mail: vizel@isnet.ru, rych@dpt.ustu.ru

Сорбционный способ синтеза каталитических композиций позволяет сохранять структурные свойства носителя (сорбента), которые формируются на стадии его получения путем выбора оптимальных условий процесса. Высокая удельная поверхность, требуемый размер гранул достигаются обычно при работе с чистыми индивидуальными веществами, выбранными в качестве основы катализатора и обладающими необходимыми свойствами.

Сорбционные свойства отдельных компонентов и их композиций в целом в значительной степени определяют каталитическую активность композиционных материалов. Поэтому необходимо обеспечивать условия, способствующие сохранению и улучшению сорбционных характеристик промежуточных и конечных продуктов на всех стадиях процесса синтеза катализатора. Это особенно важно на стадии приготовления исходных смесей путем сорбции элементов-промоторов на носителях, составляющих основу катализатора. Управляемый синтез оксидных катализаторов невозможен без знания закономерностей сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов. В настоящем сообщении приведены результаты исследований сорбции в системе: ион металла (иттрий, церий, кобальт, магний, молибден) - гидроксид металла (цирконий). Определены оптимальные условия сорбции (рН, концентрация сорбата и фонового электролита, время контакта и т.д.).

Установлены корреляции сорбируемости с различными независимыми от условий эксперимента параметрами (прочность гидрокомплексов, растворимость образующихся соединений, кислотно-основные свойства сорбента и т. д.)

Анализ этих зависимостей и правильный выбор параметров в процессе приготовления исходных смесей позволяют получить гомогенные каталитически активные композиционные материалы. Установлено, что эффективность использования сорбционного метода в процессе синтеза катализатора зависит от близости химических и структурных свойств сорбента и соединений, образующихся при взаимодействии сорбата и сорбента, их прочности и термостабильности.

На основании проведенных исследований синтезированы гранулированные композиции, обладающие большей каталитической активностью в реакциях гидрирования по сравнению с известными (НТК-1К).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А., Нургалиев Ж.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

E-mail: r_ibrasheva@mail.ru

Создание научных основ приготовления катализаторов предполагает получение максимально полной информации о влиянии условий их получения на закономерности синтеза и формирования катализаторов с разной структурой и свойствами. Это позволит управлять процессом приготовления катализаторов с заданными свойствами. В патентной и научно-технической литературе отсутствуют сведения о методах приготовления композитных катализаторов из природных цеолитов и глин, эффективных при крекинге тяжелых нефтяных фракций. Мало изучен также способ активации крекируемых высокомолекулярных углеводородов путем введения в реакционную зону добавок воздуха [1-2]. Поэтому создание научно обоснованных методов приготовления композитных систем из природных казахстанских алюмосиликатов, активных при каталитическом крекинге нефтяных остатков, будет способствовать резкому сокращению затрат в модернизированном производстве.

В настоящей работе исследованы закономерности крекинга мазута ПНХЗ на композитных катализаторах из павлодарской глины и чанканайского или тайжугенского цеолитов в инертной среде и в присутствии добавок воздуха. Мазут в низкопроцентной смеси с мелкодисперсными катализаторами вводили в проточный реактор с объемной скоростью $1,0 \text{ час}^{-1}$. При окислительном крекинге в реактор одновременно подавался воздух с объемной скоростью $0,15 \text{ час}^{-1}$ [3].

Активация компонентов катализаторов проводилась методом ионного обмена при перемешивании порошков глины и цеолитов фракций 63-80 мкм в растворах хлоридов лантана и аммония. Крекируемое сырье анализировали на содержание в нем серы и различных углеводородных фракций (таблица 1).

Таблица 1. Фракционный состав мазута ПНХЗ и содержание в нем серы

Концентрация, мас. %	Исходный мазут	Бензин	Легкий газойль	Тяжелый остаток	Потери
Фракции углеводородов	100,0	0,3	40,9	57,9	0,9
Сера	2,7	-	-	-	-

СД-20

Исследуемый мазут относится к высокосернистому сырью, а концентрация в нем остаточного легкого газойля составляет 40,9 мас. %. Крекинг осуществляли без предварительного обессеривания мазута в условиях одноразового использования композитов из природных компонентов, расход которых составлял 2 кг на 1 тонну сырья.

Показано, что избирательная активация только чанканайского цеолита или обоих компонентов, входящих в состав катализаторов, влияют на поведение углеводородов различных фракций крекируемого мазута. На композитах из активированного цеолита и неактивированной глины протекают реакции укрупнения молекул углеводородов, входящих в состав остаточного легкого газойля, а крекинг не происходит. При активации как цеолита, так и глины одновременно с полимеризацией углеводородов среднестиллятной фракции наблюдается деструкция углеводородов тяжелого остатка. Максимальную крекирующую активность проявляет активированная павлодарская глина, введение в композит активированного цеолита снижает ее. Оптимальным из всех исследованных композитов является катализатор, содержащий 15 мас. % активированного цеолита. При проведении крекинга в окислительной среде деструкция высокомолекулярных углеводородов с образованием фракции легкого газойля на всех катализаторах усиливается.

Изменение природы цеолита влияет на крекирующие свойства композитных катализаторов. В отличие от композитов с чанканайским цеолитом, наиболее активным является катализатор, в состав которого входит 5 мас. % модифицированного ионным обменом тайжугенского цеолита. При окислительном крекинге на данном композите основным продуктом является легкий газойль, выход которого составляет 74,6 мас. %.

Для выяснения влияния природы компонентов на крекирующие свойства композитных катализаторов рентгеноспектральным флуоресцентным методом определен химический состав активированных и неактивированных глины и цеолитов. Установлено, что максимальная активность павлодарской глины и композита с тайжугенским цеолитом обусловлена высокой степенью обмена входящих в их состав катионов натрия на катионы лантана, а также минимальной концентрацией в них оксида железа.

Литература

1. Гориславец С. Н., Ильенко Б.К. Возможности процесса окислительного крекинга при переработке углеводородного сырья. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1994, № 5-6. С. 15-19.
2. Ильенко Б.К., Гориславец С.Н. Повышение глубины отбора светлых нефтепродуктов окислительным крекингом среднего и тяжелого нефтяного сырья. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1997, № 6. С. 8-12.
3. Ibrasheva R. H., Mataeva Z. T., Zhubanov K. A. Oxidative catalytic cracking of heavy oil residues.// Eurasian Chem.- Tech. J. 2001.v.3. № 2. p. 97-106.

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

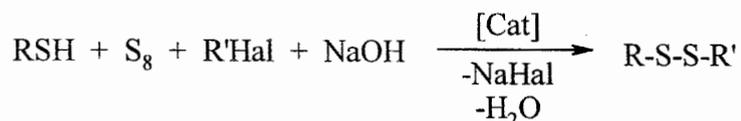
Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г.,
Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

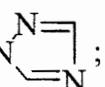
E-mail: ink@anrb.ru

Осуществлен синтез несимметричных диалкилдисульфидов с высокими выходами с участием катализаторов на основе третичных аминов.

Установлено, что алкилмеркаптаны вступают в реакцию с алкилгалогенидами в присутствии элементарной серы и NaOH (акцептор галогена) под действием каталитических количеств (2-3 мол. %) азотистых оснований (первичные, вторичные, третичные амины, альд- и кетимины, замещенные триазолы) при температуре 80 °С за 3 часа с образованием несимметричных диалкилдисульфидов с выходами 60-75 %.



R, R' = alkyl; R², R³ = alkyl, aryl, cycloalkyl; Hal = Cl, Br, J

[Cat] : R²₃N, R²CH=NR³, R²-N  ;

Выход диалкилдисульфидов в значительной степени зависит от природы растворителя, и наиболее высокие выходы целевых продуктов получены при предварительном растворении NaOH в *изо*-пропиловом спирте при температуре ~ 60 °С.

Показано, что синтезированные несимметричные диалкилдисульфиды при внесении в смазочные масла проявляют высокие противоизносные и противозадирные свойства, эффективно снижая износ трущихся поверхностей, повышая критические нагрузки заедания, сваривания и обобщенный показатель износа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект НШ-2189.2003.3).

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ И ХЛОРА

Комова З.В., Калининко Ф.В.¹, Полосина Л.В.¹

ООО «АЛВИГО-М», Москва

¹*ООО НПК «АЛВИГО-КС», Северодонецк*

E-mail: catalin@online.ru

Многочисленными исследованиями медьсодержащих катализаторов показано, что в условиях промышленной эксплуатации они чаще всего дезактивируются за счет отравления соединениями серы и хлора, присутствующими в небольших количествах в технологическом сырье: газе, паре, воздухе. Отравление катализаторов происходит послойно в направлении движения технологического потока и сопровождается процессами спекания и кристаллизации его активных и структурообразующих компонентов.

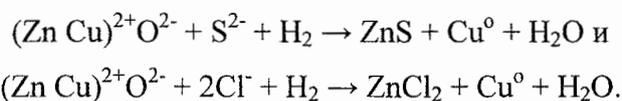
Проведенные нами исследования катализаторов низкотемпературной конверсии СО и синтеза метанола, основными компонентами которых являются оксидные соединения меди и цинка, в основном, подтверждают ранее полученные данные о послойном отравлении этих катализаторов. В процессе конверсии СО катализаторы дезактивируются быстрее, чем аналогичные катализаторы синтеза метанола, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием сернистых и хлористых соединений в используемом технологическом паре. В то же время, на основании результатов наших исследований сложились несколько отличные от известных представления о природе активной фазы (активных центров) медьцинксодержащих катализаторов, механизме отравления их серой и хлором, а также о динамике послойного отравления. Активную фазу работающего катализатора можно представить матрицей оксида цинка, в которую внедрена не полностью восстановленная медь (в виде твердого раствора меди в оксиде цинка). Формирование такой матрицы начинается в процессе приготовления катализатора, а окончательное ее оформление происходит при восстановлении катализатора. Очевидно, что образование твердого раствора на стадии приготовления катализатора способствует формированию активной фазы.

В процессе эксплуатации катализатора присутствующие в технологическом потоке сера и хлор хемосорбируются на его активных центрах, а затем постепенно

мигрируют вглубь активной фазы с формированием самостоятельных фаз сульфида и хлорида цинка. При этом активный центр разрушается: медь полностью восстанавливается и выпадает из матрицы, образуя свободную фазу металлической меди, а также фазы оксида и сульфида (хлорида) цинка. Образовавшиеся самостоятельные фазы металлической меди и оксида цинка, лишившиеся взаимовлияния и взаимозащиты, начинают быстро кристаллизоваться и спекаться: происходит необратимая деградация кристаллической и пористой структуры катализатора. Образовавшийся хлористый цинк, имеющий низкую температуру плавления (260°C), может «растекаться» по следующим слоям катализатора, отравляя их.

В соответствии с данной схемой отравления загруженный катализатор можно условно разделить на три слоя.

1) Отработанный слой, в котором в результате разрушения активных центров образуются свободные фазы Cu^0 , ZnO , ZnS , ZnCl_2 . Предполагается, что разрушение активных центров происходит по схеме:



2) Работающий слой, в котором часть активных центров разрушена, а другая часть хемосорбирует серу и хлор.

3) Запасной слой катализатора, в котором примеси хлора и серы практически отсутствуют.

Кругляков В.Ю., Золотарский И.А., Исупова Л.А., Бальжинимаев Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: zol@catalysis.nsk.su

Современный этап развития промышленности характеризуется широким применением катализа в стратегически важных областях экономики. Существующие условия экономического развития требуют максимального сокращения сроков разработки и внедрения в производство современных, эффективных катализаторов. Стадия наработки опытной партии является необходимым этапом для масштабирования технологии производства катализатора в опытно-промышленных условиях. Ее целесообразно проводить на специализированном производстве, обладающем современной аналитической и испытательной базой. Многообразие методов и стадий приготовления катализаторов и носителей диктует необходимость создания гибкой системы для комплектации такого производства с целью экономии ресурсов. Такое опытное производство (ОП) катализаторов и носителей создано в Институте катализа на базе бывшего опытно-химического цеха.

ОП создано по блочно-модульному принципу, позволяющему быстро реализовывать практически любую технологию производства катализаторов и носителей. Оно, в частности, включает в себя технологические линии синтеза катализаторов методами смешения, осаждения, пропитки, линию очистки сточных вод и выбросов в атмосферу. Блочно-модульная структура ОП позволяет существенно сократить сроки масштабирования новых технологий от лабораторного уровня до опытно-промышленного производства, особенно в условиях ограниченности ресурсов. ОП позволяет производить катализаторы и носители, различающиеся по химическому составу, методам и условиям приготовления, способам формовки, режимам термообработки и т.д. В отличие от промышленного производства, гибкое ОП позволяет испытывать различное исходное сырье с широким разбросом показателей качества. В блоке приготовления сырья исходные компоненты доводятся до необходимых параметров: дисперсности, влажности, фазового состава и т.д., что позволяет выбрать оптимальный источник сырья и технологию его подготовки. Оборудование блока формовки позволяет получать катализаторы и носители различного типоразмера, в том числе и сложных геометрических форм методами экструзии, таблетирования, закатывания и окатывания. Возможности ОП позволяют постоянно совершенствовать потребительские свойства производимой продукции

(активность, селективность, механическая прочность, стойкость к термоударам и т.д.) благодаря наличию современного участка испытаний катализаторов и носителей.

Примером эффективного использования ОП является разработка технологии приготовления блочного массивного катализатора окисления аммиака – ИК-42-1, который успешно нарабатывается и поставляется потребителям в количестве до 1.5 т в год для стадии окисления аммиака в производстве слабой азотной кислоты. Размеры и форма катализаторов ИК-42-1 – это микро- и макро- монолитные блоки. Наличие комплекта сменных фильтров позволяет оперативно менять форму и размер конечной продукции в зависимости от конкретных производственных задач. Разработанная технология соответствует требованиям малоотходности, так как при производстве катализатора практически полностью отсутствуют стоки, а твердые отходы (некондиционные блоки и остатки пасты) перерабатываются на участке утилизации и переработки отходов. Из пастообразных некондиционных полупродуктовготавливается суспензия с заданной концентрацией и превращается в порошок с требуемой влажностью и размером частиц посредством распылительной сушки. Готовые катализаторы, не соответствующие нормативным характеристикам и свойствам, измельчаются до требуемой дисперсности и возвращаются в производственный цикл в качестве ретура.

Другим примером эффективного использования ОП служит наработка партии катализатора ИК-57-1 в количестве 1 тонны. Катализатор применяется на Новосибирском ОАО «Химпласт» при производстве никотиновой кислоты прямым окислением β -пиколина. Размеры и форма ИК-57-1 - кольца диаметром 4мм, длиной до 8мм и толщиной стенки 1мм. Химический состав – оксиды титана и ванадия. Технология производства ИК-57-1 включает в себя стадии растворения, приготовления суспензии, распылительную сушку, приготовление пасты, формовка гранул, сушки и прокали. Утилизация сточных и промывных вод также производится посредством распылительной сушки. Некондиционный материал подвергается сушке, измельчению и возврату в производственный цикл в качестве ретура.

Таким образом, созданное в Институте катализа СО РАН гибкое малотоннажное опытное производство позволяет производить:

- разработку и масштабирование технологий приготовления катализаторов и носителей с заданными свойствами;
- наработку опытных партий катализаторов и носителей в количестве от килограммов до нескольких тонн;
- испытание катализаторов.

ОП ориентировано не только на свои разработки, но и на выполнение внешних заказов, в том числе на наработки малых коммерческих партий катализаторов и носителей.

НИКЕЛЕВЫЕ АРМИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Кузин Н.А., Кириллов В.А., Данилова М.М., Сабилова З.А., Рудина Н.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: zalias@ngs.ru

Одним из наиболее предпочтительных способов получения водорода считается паровая конверсия метана и других углеводородов. Для осуществления эндотермической реакции паровой конверсии метана необходим интенсивный перенос тепла в зону реакции от внешнего источника. В связи с этим используемый катализатор должен обладать высокой теплопроводностью. Наиболее перспективно применение катализаторов на металлических носителях.

В настоящей работе рассмотрены особенности формирования никелевых композитных катализаторов, армированных сеткой из нержавеющей стали и изучена каталитическая активность приготовленных катализаторов в реакции паровой конверсии метана. Для изготовления катализаторов была применена методика нанесения смеси компонентов, содержащей порошок металлического никеля, измельченный промышленный катализатор (ГИАП – 3 или НИАП – 18) и добавку оксида хрома в органическом клее, на армирующую сетку с последующим спеканием при 760 °С в инертной среде или в вакууме. Варьирование соотношения исходных компонентов показало, что катализатор с оптимальными характеристиками имеет состав: 85,5 вес. % Ni; 12,5 вес. % промышленного катализатора; 2 вес. % Cr₂O₃.

Методами ртутной порометрии, электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа изучены текстурные характеристики приготовленных катализаторов. Показано, что композитные катализаторы имеют величину удельной поверхности 3,5 – 4,5 м²/г и представляют собой крупнопористый материал с корпускулярной структурой, образованной никелевой металлической матрицей, в крупных порах (15 – 100 мкм) которой распределяются частицы промышленного катализатора. При приготовлении композитных катализаторов укрупнение частиц нанесенного никеля не превышало 50 %. Из результатов хемосорбционных измерений следует, что поверхность никелевой металлической матрицы вносит существенный вклад в общую поверхность никеля в расчете на грамм катализатора.

Приготовленные никелевые армированные катализаторы были испытаны в реакции паровой конверсии метана. Определение каталитической активности проточно – циркуляционным методом показало, что конверсия на армированном катализаторе превосходит значение конверсии, отвечающее содержанию в нем промышленного катализатора.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект 2291).

МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФАТ-АНИОНАМИ

Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Обухов Я.В., Яцинова М.А., Ковальчук В.И.¹,
Твердохлебов В.П.², Санников А.Л.²

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Питтсбургский университет, Питтсбург, США*

²*Сибирский Государственный технологический университет, Красноярск*

E-mail: kuzpn@krsk.info

Изучено изменение морфологического строения и параметров кристаллической структуры сульфатциркониевых катализаторов в зависимости от условий приготовления. Катализаторы готовили из гидроксида циркония, осажденного из водных растворов солей циркония при различных условиях. Заключительную операцию прокаливания осуществляли при температурах в области от 500 °С до 700 °С.

Характеристики морфологического строения (удельную поверхность, пористость, распределение объема пор по размерам, средний диаметр пор) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP 2010 Micromeritics. Фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры оксида (размер кристаллитов, уровень микродеформаций) определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя отфильтрованное CuK_α -излучение. Разделение вкладов в уширение, обусловленных размером кристаллитов и дефектностью, осуществляли по методу Вильямсона-Холла.

Введение сульфатных групп в гидроксид циркония способствует в ходе термической активации формированию оксида циркония тетрагональной (Т) формы. Её содержание и морфологические характеристики закономерно изменяются в зависимости от условий образования гидроксида (величины рН, условий старения осадка), типа исходного соединения циркония, количества введенных сульфатных групп и катионов промоторов Fe^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} . Установлено скачкообразное развитие кристаллизации Т-формы при содержании сульфатных групп больше 1.8 %. При активации при 600 °С сульфатированного гидроксида её содержание, величина удельной поверхности проходят через максимум, а средний размер пор через минимум при концентрации сульфатных групп в количестве 4-6 %. При этом размер кристаллитов и уровень микродеформаций непрерывно уменьшаются с ростом количества сульфатных групп. Найдены условия приготовления, обеспечивающие формирование сульфатированного оксида с высокой поверхностью, мезопористой структурой с мономодальным, либо бимодальным распределением объема пор по размерам.

Работа выполнена при поддержке Программы 3 Отделения химии и наук о материалах РАН, Проект 5 и гранта 12F 025М Красноярского краевого фонда науки

**ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ Fe(III) И Y(III) И Al(III) НА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

Кузнецова Л.И., Обухов Я.В., Колесникова С.М., Яцинова М.А.,
Кузнецов П.Н., Жижаяев А.М., Иванов В.П.²

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: kuzpn@krsk.info

Оксид циркония получали из гидроксидного предшественника, который осаждали аммиаком из водных растворов солей циркония (хлорида и нитрата), содержащих катионы Fe(III), Y(III) и Al(III). Полученный продукт высушивали, затем подвергали активации прокаливанием при температурах в области от 350 °С до 700 °С и механохимической обработкой в аппарате АГО-2 в течение 0.5-20 мин.

Изучено изменение фазового состава оксидных продуктов активации, распределения катионов-промоторов в приповерхностных слоях и в объеме оксида, размера образующихся кристаллитов, уровня их дефектности, среднего размера частиц, удельной поверхности, пористости, среднего диаметра пор, характера распределения объема пор по размерам в зависимости от концентрации и типа катиона промотора, температуры кристаллизации и величины механической нагрузки.

Показано, что механохимическая обработка промотированного гидроксидного предшественника приводит к образованию метастабильных кристаллических форм ZrO₂ (преимущественно тетрагональной) с мезопористой структурой и средним диаметром пор 10-12 нм. Образуются также микро- и супермикропоры, количество которых уменьшается при увеличении механической нагрузки. Средний размер глобулярных частиц изменяется от 35 нм до 50 нм (в зависимости от продолжительности активации). Каждая глобула состоит из кристаллитов со средним размером 11-18 нм.

При термоактивации при 350-700 °С кристаллизуется преимущественно кубический ZrO₂. При 600-700 °С средний размер частиц ZrO₂ составляет 20-25 нм. В отличие от механохимически синтезированного оксида, каждая глобулярная частица представлена

практически одним кристаллитом, размер которого находится в пределах 15-22 нм. Катионы промоторов Fe(III) и Y(III) при малых концентрациях предпочтительно распределяются в приповерхностных слоях ZrO_2 . При общем содержании 5 атм % концентрация промоторов Fe Al в приповерхностных слоях практически достигает насыщения. Отмечено увеличение уровня микродеформаций в кристаллитах ZrO_2 при увеличении концентрации промоторов.

Работа выполнена при поддержке Интеграционной программы фундаментальных исследований СО РАН, проект 31 и гранта 12F 025M Красноярского краевого фонда науки

**АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНЕСЕННЫХ
ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА
«БИНОРА-С»**

Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш.

Алматинский технологический университет, Алматы

E-mail: atukz@mail.ru

Гидрогенолиз «бинора-с» в изомер диамантана (пентациклотетрадекан) и разработка высокоэффективных катализаторов для этого процесса представляет не только теоретический, но и практический интерес, т.к. данная реакция используется в препаративном синтезе диамантана. Имеющиеся в литературе данные по этой реакции посвящены гидрогенолизу «бинора-с» в присутствии платиновой черни (по Зелинскому и Фрамптону) и полидисперсных нанесенных платиновых катализаторов (полученных адсорбционными методами и методами пропитки). Основными недостатками этих катализаторов являются их низкая активность и селективность. В присутствии указанных катализаторов реакцию проводят в агрессивной среде, жестких условиях ведения процесса и с использованием дорогостоящей платины в виде черни.

Целью настоящего сообщения является обобщение и обсуждение данных по синтезу монодисперсных нанесенных платиновых катализаторов (совместно с Принстонским университетом, США, Р. Майнер) и изучению их активности и селективности в реакции гидрогенолиза «бинора-с» (совместно с институтом нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, У.М. Джемилев).

По результатам проведенных исследований сделаны следующие обобщения:

- Показано, что в ряду изученных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Mo, Cu) только платина (в виде черни или нанесенная на активированный уголь марки сибунит-619П и GEGE промышленный носитель, Франция) в воде (без и с добавлением HCl) и HAc (без с добавлением HCl) способна проводить гидрогенолиз «бинора-с» в пентациклотетрадекан (со 100 % конверсией исходного соединения).

- Установлено, что при гидрогенолизе «бинора-с» на нанесенных платиновых катализаторах (0,5-50 % Pt/Al₂O₃, SiO₂, ZnO, CaCO₃, BaSO₄, БАУ, СТК, сибунит-619П, GEGE) в выбранных нами условиях 99,8-100 % выход целевого продукта достигается при нанесении платины на активированный уголь марки сибунит-619П и GEGE при содержании активного металла свыше 10 %. На этих катализаторах наблюдается и максимальная скорость реакции.

- Отработан и оптимизирован цитратный способ получения монодисперсного 10-15 % Pd/C (сибунит-619П, GEGE) катализаторов, позволяющих повысить активность этих катализаторов в 10-100 раз по сравнению с другими методами их получения (пропиткой, восстановлением $TiCl_2$, боргидридом натрия и т.д.).

- Найдено, что в платиновых чернях, приготовленных методами Фрамптона, Зелинского и боргидридным способом, размеры частиц металла и распределение пор катализатора изменяются незначительно и лежат в пределах 15,0-20,0 нм (размеры частиц платины) и 2,5-3,0 нм (размеры пор). Из данных РФЭС следует, что на платиновой черни по методу Фрамптона металл восстановлен полностью, а в Pt-черни по Зелинскому и 10 % Pd/C с Pt^0 в катализаторе содержится до 10-20 % Pt^{+2} . Поверхность черней составляет 25-35 м²/г.

- Показано, что при температуре обработки 333 К 10 % Pt/сибунит-619П, GEGE представлен плотными частями металла размером 2,5-5,0 нм (в основном), которые равномерно заполняют поверхность носителя. После термообработки (393К) частицы металла значительно укрупняются (до 15,0-30,0 нм), и распределение частиц на поверхности носителя неравномерное. В случае 10 % Pt /БАУ при 333 К размеры частиц платины составляют 12,0-13,0 нм, и распределение частиц на поверхности носителя неравномерно. С повышением температуры термообработки катализатора 10 % Pt/БАУ до 393 К наблюдается укрупнение частиц металла до 35,0-45,0 нм. Поверхность катализаторов, определенная по адсорбции азота, составляет 495 м²/г (10 % Pt/GEGE), 520 м²/г (10 % Pt/сибунит-619П) и 136 м²/г (10 % Pt/БАУ).

- С использованием комплекса физико-химических методов (РФЭС, ЯМР, ПМР, ИК-спектроскопии и т.д.) установлено, что методы приготовления и температурный интервал восстановления нанесенных платиновых катализаторов, способствующих получению монодисперсных частиц платины (2,5-5,0 нм), и их равномерное распределение на поверхности носителя повышают активность и селективность платины в реакции гидрогенолиза «бинора-с» в пентациклотетрадекан.

- Впервые показано, что процесс гидрогенолиза «бинора-с» на нанесенных платиновых катализаторах относится к числу структурно-чувствительных реакций. Поэтому изменение активности и селективности платины в зависимости от метода приготовления, содержание количества активного металла и термообработки напрямую связаны с процентом доступности, т.е. дисперсностью.

- Разработан монодисперсный нанесенный платиновый катализатор (10 % Pt/сибунит-619П, GEGE), более селективный, активный и экономичный, чем платиновая чернь, и полидисперсные нанесенные платиновые катализаторы, полученные традиционными методами приготовления (адсорбцией, пропиткой и др.).

НАНЕСЕННЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Куликовская Н.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А.,
Цыбуля С.В., Овсянникова И.А., Рудина Н.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: selen@catalysis.nsk.su

Задачей данной работы явилось изучение фазового состава, морфологии, характера распределения и степени взаимодействия с носителем активного компонента, формирующегося из полимерно-солевой пленки, наносимой на кордиеритовые блоки по методу Pechini, с целью разработки активного, селективного и устойчивого к термоциклам блочного катализатора для использования его в процессе окисления аммиака в NO при малых временах контакта.

В качестве активного компонента катализаторов использовали смешанные оксиды со структурой перовскита общей формулой $LaMO_3$, где M – Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Подготовленные фрагменты носителя опускали в теплый раствор смеси нитратов, лимонной кислоты и этиленгликоля, после чего блоки продували, сушили и прокаливали при температурах 700-1100 °С. Для уменьшения взаимодействия активного компонента с носителем, а также для увеличения прочности адгезии активного компонента, на поверхность носителя наносился вторичный носитель, в качестве которого использовали оксиды Ln, Zr, некоторых переходных металлов и их смеси.

Каталитическую активность в реакции окисления аммиака определяли на установке проточного типа при атмосферном давлении при температуре 700 – 900 °С. Образцы испытывали в виде фрагментов блоков диаметром 26 мм, высота блоков – 48 мм. Состав АВС – $5.0 \pm 0.1\%$ аммиака, скорость подачи смеси – 7.5 л/мин. Для определения концентраций аммиака и NO_x использовали спектрофотометрический метод анализа в режиме on-line.

Методом сканирующей ЭМ показано, что при таком способе нанесения пленка активного компонента достаточно равномерно распределена по поверхности и в приповерхностном слое носителя, пористая, ее толщина составляет до 20 мкм. Снижение объема крупных пор катализатора по сравнению с носителем указывает на вхождение части активного компонента в макропоры носителя.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружен различный характер взаимодействия активного компонента с носителем. При нанесении кобальтита или

никелата лантана ионы Ni и Co взаимодействуют с Al_2O_3 , присутствующим в носителе с образованием шпинелей. Mn и Fe шпинелей не образуют, по-видимому, вследствие трудности образования твердых растворов с оксидом алюминия. Поскольку при выдерживании носителя в кислом пропиточном растворе в нем обнаруживаются катионы алюминия, то модифицирование активного компонента, по-видимому, происходит уже на стадии пропитки, когда формируется полимерно-солевой предшественник активного компонента. Тогда не исключено также образование смешанных перовскитов $La(M,Al)O_3$, содержащих катионы переходного металла и алюминия в анионной подрешетке. По-видимому, содержание алюминия в перовските будет больше в случае Ni и Co, а в случае Mn и Fe на поверхности могут присутствовать оксиды алюминия и переходного металла. Наличие на поверхности оксида алюминия было подтверждено данными рентгеновского микрозондирования и электронной микроскопии.

Именно поэтому предварительное нанесение оксидов Zr и Ln в качестве вторичного носителя перед нанесением активного компонента, или даже простых оксидов, или двукратное нанесение активного компонента практически одинаково приводят к увеличению активности и селективности для всех катализаторов (Таблица), поскольку это снижает растворимость алюминия, и, следовательно, степень взаимодействия с активным компонентом.

Таблица. Максимальный выход оксида азота при окислении аммиака в зависимости от природы перовскита и типа вторичного носителя.

$LaCoO_3$		$LaMnO_3$	
Тип подложки	Выход NO	Тип подложки	Выход NO
Нет	35.2 %	Нет	13.7 %
Ln_2O_3	76.3 %	Ln_2O_3	51.0 %
ZrO_2	81.8 %	ZrO_2	64.2 %
Co_3O_4	78.5 %	MnO_2	65.1 %
$LaCoO_3$	79.5 %	$LaMnO_3$	59.4 %

Исследование каталитической активности приготовленных катализаторов показало, что наибольшей активностью и селективностью обладают катализаторы, содержащие Mn, Co и Cu при условии минимизации взаимодействия активного компонента с носителем (например, за счет наличия вторичного носителя, неоднократной пропитки, прокаливания не выше $900\text{ }^\circ\text{C}$). Полученные предварительные данные позволяют сделать заключение о перспективности использования предлагаемых катализаторов.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Лебедева О.Е.

Белгородский государственный университет, Белгород

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

С точки зрения рационального природопользования промышленные отходы являются вторичными материальными ресурсами. В мировой практике в последнее десятилетие отношение к отходам претерпело существенное изменение, в том числе, привлекает внимание возможность использования отходов для приготовления катализаторов; описаны попытки применения для этой цели золы ТЭС, шлаков различных производств и даже золы рисовой шелухи [1-4].

Следует подчеркнуть, что изначально не ставится задача полной замены «чистых» компонентов традиционных катализаторов. В основу использованного нами подхода положена идея о том, что многокомпонентность и неоднородность сырья, которые обычно рассматриваются как недостатки, можно превратить в достоинства. После детального изучения свойств конкретных видов промышленных отходов прогнозируются каталитические процессы, для которых данные свойства сырья и приготовленных из него катализаторов могут представлять интерес, затем выполняется экспериментальная проверка эффективности полученных катализаторов. Примеры успешного применения такого подхода проиллюстрированы в таблице.

Использование нетрадиционного сырья для приготовления катализаторов и сорбентов

Свойства сырья	Процесс, в котором данное свойство значимо	Предлагаемые катализаторы,	Эффективность
1	2	3	4
Основные свойства фосфорного шлака	Дегидрирование циклогексанола	Медно-шлаковые катализаторы	100 % селективность по циклогексанону, достижение равновесного выхода
Соединения хрома, железа в электро-эрозионных шлаках	Глубокое окисление органических соединений	Продукты прокаливания хром-железных эрозионных шламов	100 % селективность 100 % конверсия при умеренных температурах

1	2	3	4
Льюисовская кислотность шлаковых пористых материалов, мезопористая структура, наличие катионов переменной валентности	Окислительная димеризация пропилена	Шлаковые пористые материалы	6-7 % конверсия (достаточно высокая для данного процесса)

Замена традиционных катализаторов, приготовленных из «чистых» компонентов, на катализаторы, полученные на основе вторичных ресурсов, принципиально возможна и оправдана для достаточно широкого круга процессов.

Литература

1. Chang F.W., Kuo M.S., Tsay M.T., Hsieh M.C. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation// Appl. Catal. A-Gen.-2003.-V. 247, N2. - P.309-320.
2. Ojha K., Pradhan N.C. Treated fly ash: A potential catalyst for catalytic cracking// Ind. J. Eng. Mater. Sci.- 2001.-V.8.,N2.- P.100-103.
3. Alemany L.J., Larrubia M.A., Blasco J.M. Catalytic activity in partial oxidation of methane and physico-chemical characterization of a VPO system obtained from boiler ash.// Appl. Catal. B-Env.- 1998- V.16., N 2.-P. 139-147.
4. Rabah M.A., Barakat M.A. Active nickel-catalyst from metallurgical waste.// Hydrometallurgy.- 1993.-V.32,N1- P.99-109.

**РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ
ТВЕРДЫХ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Лоскутов А.И., Копырин А.А., Мурашкин Ю.В., Павлов Е.А.¹, Кучин Н.М.¹

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург*

*¹ОАО Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова (“Красцветмет”), Красноярск
E-mail: npg@knfmp.ru*

Разработаны укрупненно-лабораторные и промышленные усовершенствованные экстракторы Сокслета, позволяющие выполнить отбор проб экстрагента и твердого для изучения эффективности процесса выщелачивания, а также выгрузку и загрузку зернистого материала без разборки аппаратуры.

Оборудование такого типа обеспечивает возможность проведения процесса экстракции ценных компонентов из твердых зернистых материалов в различных режимах работы при температуре кипения экстрагента-теплоносителя.

Конструкции разработанных установок позволяют выполнять следующие технологические операции:

- периодическая промывка;
- промывка в режиме идеального вытеснения;
- пропарка;
- прогрев материала в контакте с реагентом, не являющимся теплоносителем.

Для интенсификации процесса, твердый материал подвергают пульсационному перемешиванию, либо перемешиванию барботажем при помощи газа, в том числе кислородно-озонной смеси. Для интенсификации процесса растворения предусмотрена возможность воздействия магнитного и электрического полей, а также переменного электрического тока на слой материала в экстракторе. С целью снижения температуры кипения экстрагента, процесс может проводиться под разрежением до остаточного давления 10-200 тор. При этом, понижение давления проводят очень медленно, чтобы исключить процесс вскипания и выброс материала.

В качестве экстрагента-теплоносителя используют дистиллированную воду, растворы органических веществ и их смеси, азеотропные соляную, азотную кислоты и другие растворители. В режиме прогрева материала с реагентом, не являющимся

экстрагентом, используют растворы щелочей, «царскую водку» или растворы других окислителей, при этом вода используется в качестве теплоносителя.

Лабораторное оборудование изготавливают из стекла «пирекс», кварцевого стекла или фторопласта. Промышленное - из углеродистой или нержавеющей стали, эмалированных реакторов, труб и полостных конденсаторов. Приводятся чертежи лабораторных и промышленных экстракторов.

Указанное оборудование может найти применение при выщелачивании фуллеренов из саж, деминерализации сорбентов, модификации катализаторов, а также в процессе изучения и разработки малоотходных и безотходных технологий извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов.

В докладе обсуждаются результаты изучения процесса отдельного избирательного извлечения рения и платины из отработанного катализатора нефтепереработки без разрушения зерен алюмогелевого носителя.

**ВЛИЯНИЕ P НА ДИСПЕРСНОСТЬ Mo В НАНЕСЕННЫХ НА γ -Al₂O₃
КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ**

Лурье М.А., Жданова К.П., Курец И.З.¹, Шмидт Ф.К.

*Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном
университете, Иркутск*

¹*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

Добавка P в Mo-содержащие катализаторы гидроочистки является одним из лучших способов повышения их эффективности. В настоящей работе для оценки влияния P на дисперсность Mo и степень покрытия поверхности носителя впервые использована селективная хемосорбция CO₂, взаимодействующего с основными OH-группами поверхности носителя, и O₂, хемосорбирующегося на Mo-содержащих частицах. Объектами исследования служили оксидные Al-Mo, Al-Ni-Mo катализаторы и γ -Al₂O₃, содержащие различное количество (0.06-0.80 ммоль/г) P, внесенного пропиткой раствором однозамещенного фосфорнокислого аммония, а также немодифицированные образцы. Установлено, что нанесение P на Al₂O₃, осуществляющееся в результате обмена основных OH-групп поверхности на фосфат-анион, приводит при концентрации P 0.6 ммоль/г к практически полному исчезновению OH-групп, активных в реакции обмена. Закрепление молибдат-анионов на поверхности Al₂O₃ происходит также путем обмена на основные OH-группы. Поэтому предварительное фосфатирование Al₂O₃ изменяет механизм взаимодействия молибдат-анионов с поверхностью носителя. При введении P в уже сформированный Al-Ni-Mo катализатор наблюдаются экстремальная зависимость количества свободных основных OH-групп с максимумом в области 0.06-0.32 ммоль P/г. Появление дополнительного количества данного типа OH-групп объяснено разрушительным воздействием P на алюмоникелиевую шпинель, вследствие чего на "освободившихся" алюмооксидных структурах генерируются новые OH-группы. Величина диспергирующего эффекта P, оцененная с помощью хемосорбции O₂, составляет в случае введения P перед Mo 15-20 %. Эффект проявляется при ~0.1 ммоль P/г. Фосфатирование готового Al-Ni-Mo катализатора обеспечивает повышение дисперсности Mo на ~ 70 % при 0.15 ммоль P/г. Более высокий эффект в данном случае объяснен диспергацией вследствие появления

дополнительного количества ОН-групп, способных взаимодействовать с молибдат-анионами.

Полученные результаты могут быть использованы для исследования особенностей воздействия Р на структуру поверхности, физико-химические и каталитические свойства катализаторов гидроочистки и выбора оптимальной методики нанесения Р.

РЕАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Макаров А.М.

Пермский государственный технический университет, Пермь

E-mail: mak_perm@mail.ru

Разработаны методика реактивации каталитических блоков на основе пеноникеля и получения катализаторов на основе пеноникеля и регенерированного из отработанных автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов порошка оксида алюминия, содержащего платиновые металлы и испытана их эффективность в дожиге газовых выбросов промышленности. При снижении эффективности дожига трикрезола с 99,9 % до 99%, после 3000 часов непрерывной работы при 400-500 °С, блоки на основе пеноникеля с перовскитным каталитическим слоем легко регенерируются однократной обработкой в специальном растворе с последующей термообработкой, при этом общий ресурс работы превышает 10000 часов. Трехлетняя эксплуатация блоков не выявила химического или механического разрушения блоков. По этой же схеме регенерируются каталитические блоки разложения озона при комнатной температуре на основе пеноникеля, устанавливаемые в установках очистки воздуха с использованием коронного разряда и ультрафиолетового облучения. Показана возможность закрепления оксида алюминия на поверхности пеноникеля за счет взаимодействия при высоких температурах оксидного слоя на пеноникеле с оксидом алюминия и реагентом, снижающим температуру взаимодействия – производными кремниевой кислоты и фосфорной кислоты. Слой двуокиси кремния защищает платиновые каталитические центры на оксиде алюминия от сульфатации при воздействии промышленных газов, содержащих оксиды серы. В качестве носителя регенерированного каталитического слоя был использован пеноникель производства РАО «Российский никель» марок ПНК 5-20 и ПНМ 1-20. Регенерированный каталитический слой наносили в количествах до 15-20 % от массы блоков.

Эффективность полученных каталитических блоков, исследованных на лабораторных проточных реакторах в реакциях сжигания гептана, декана, бензола и акролеина при нагрузке на катализатор 7000 ч⁻¹

Сжигаемое соединение	Концентрация, мг /м ³	T, °С	Степень дожига, %
Гептан	5000	225	98
Декан	5000	225	99
Бензол	5000	250	98
Акролеин	1600	400	98

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ В РЕАКЦИЯХ ГИДРО- И ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ α -ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ

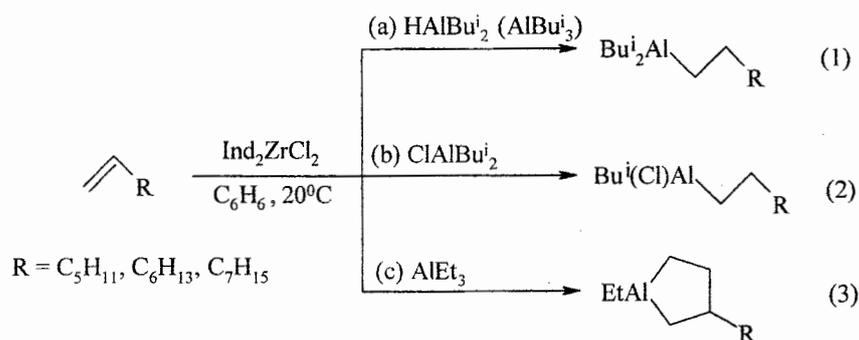
Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: lmk@anrb.ru

В последние годы широкое распространение получило приложение методов металлокомплексного катализа в химии алюминийорганических соединений (АОС), позволяющих значительно расширить круг препаративных методов, новых реакций и оригинальных методик, используемых в металлорганическом синтезе. Особый интерес и практическую ценность при этом представляют катализируемые Cp_2ZrCl_2 реакции гидро-, карбо- и циклоалюминирования [1]. С целью изучения влияния π -лигандного окружения атома циркония на закономерности протекания данных реакций нами исследовано каталитическое действие бисинденилцирконийдихлорида $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ в реакциях гидро- и циклоалюминирования α -олефинов алкилаланами.

Нами показано, что замена Cp -лиганда на инденильный в катализаторе не изменяет направление реакций гидро- (а,б) и циклоалюминирования (с):



(Схема 1)

Однако, скорость реакции циклоалюминирования олефинов в присутствии $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ оказалась больше по сравнению со скоростью реакции в присутствии Cp_2ZrCl_2 (Рис. 1). Ранее нами был исследован механизм реакции циклоалюминирования олефинов катализируемой Cp_2ZrCl_2 [2] (Схема 2). Было показано, что ключевым интермедиатом реакции, координирующим олефин, является пятичленный Zr,Al -комплекс (5), который образуется в результате β -гидридного переноса в алкильном комплексе $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl} \cdot \text{AlEt}_3$ (4). По-видимому, замена циклопентаденильного лиганда на инденильный в молекуле катализатора приводит к возрастанию скорости алкил - Cl обмена на первой стадии

реакции (образование комплекса (4)), что приводит к увеличению общей скорости реакции циклоалюминирования.

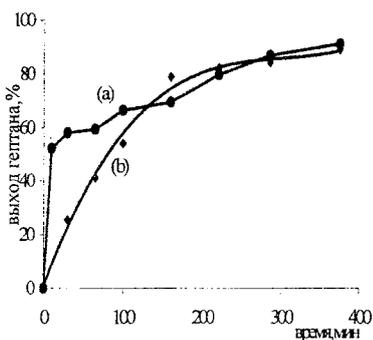


Рис. 1. Зависимость скорости циклоалюминирования от типа катализатора: (a) $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$; (b) Cp_2ZrCl_2 .

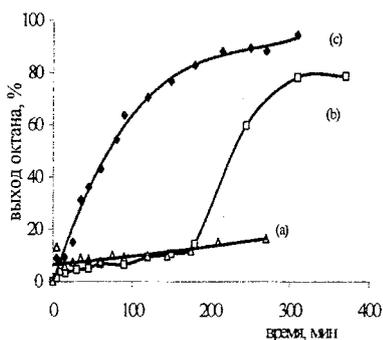


Рис. 2. Зависимость скорости гидроалюминирования от типа АОС в присутствии Cp_2ZrCl_2 : (a) HAlBu_2 ; (b) ClAlBu_2 ; (c) AlBu_3 .

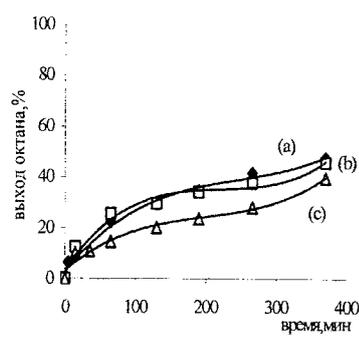
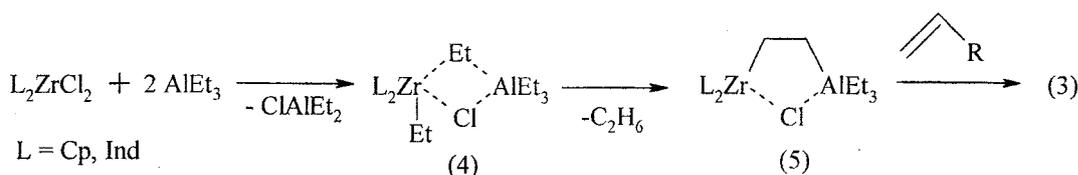
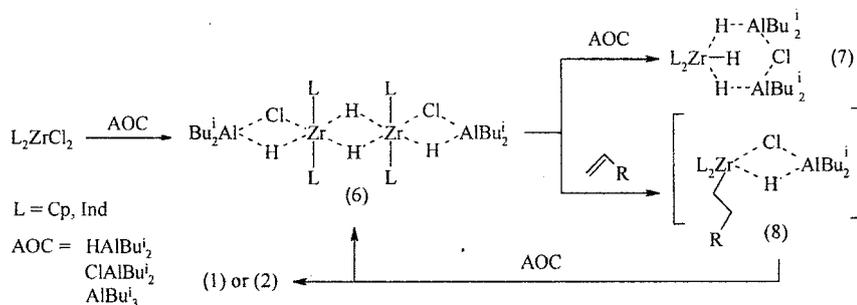


Рис. 2. Зависимость скорости гидроалюминирования от типа АОС в присутствии $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$: (a) HAlBu_2 ; (b) ClAlBu_2 ; (c) AlBu_3 .



(Схема 2)

В свою очередь, замена Cp-лиганда на инденил в катализаторе вызывает уменьшение скорости гидроалюминирования олефинов в случае использования ClAlBu_2 и AlBu_3 и увеличение скорости гидроалюминирования в случае использования HAlBu_2 (Рис. 2 и 3). Таким образом, оказывается, что скорость реакции практически не зависит от природы АОС. Этот факт, а также невысокая скорость всего процесса позволяют предположить, что стадия внедрения олефина в ключевой комплекс (6) является лимитирующей благодаря стерическим затруднениям, которые создают объемные инденильные лиганды (Схема 3).



(Схема 3)

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Молодые кандидаты наук» № МК-2647.2003.03.

1. Dzhemilev, U.M., Ibragimov, A.G. *Russ. Chem. Rev.* 2000, 69, p.121.
2. Халилов Л.М. и др. *Изв. АН. Сер. хим.* 2000, №12, С.2086.

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ СО СВЯЗУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ АДСОРБЕНТОВ**

Патрикеев В.А.¹, Павлов М.Л.¹, Махаматханов Р.А., Дроздов В.А.², Филимонов С.Н.,
Травкин Е.А.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

¹*ОАО “Салаватнефтеоргсинтез”, Салават*

²*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: ink@anrb.ru

Гранулированный со связующим цеолит типа X используется в процессе очистки и осушки природного газа.

При создании гранулированных адсорбентов для осушки и очистки природного газа на основе цеолитов типа X, более эффективных, чем ранее использовавшиеся, в данной работе исходили из предположения, что свойства таких адсорбентов определяются степенью кристалличности и дисперсным составом цеолита, а также природой глинистого связующего.

Каталитические свойства различных видов связующего, в качестве которого использовали природные глины, исследованы в реакции термокаталитического разложения меркаптанов. Установлено, что по каталитической активности эти глины располагаются в следующий ряд:

бентонитовая глина > каолининовая глина ≥ монтмориллонитовая глина.

Обнаружено, что гранулы, полученные только из глин (табл. 1, обр. 1-3), обладают высокой механической прочностью и развитой пористой структурой. С учетом этих результатов в качестве связующего была выбрана каолининовая глина, которая обеспечивает меньшую каталитическую активность, весьма высокую прочность и развитую вторичную пористую структуру гранул адсорбента.

Показано, что у всех видов гранулированных адсорбентов (табл. 1, обр. 4-7) средний радиус пор вторичной пористой структуры в 10-20 раз больше, а удельная поверхность в 1,5-20 раза меньше, чем у гранул, полученных только из глин. Следовательно, параметры вторичной пористой структуры, определяющие адсорбционные и регенерационные характеристики адсорбентов в процессе очистки и осушки природного газа от сероводорода, меркаптанов и воды, зависят не только от свойств связующего, но и от других факторов, наиболее существенным из которых, по-видимому, является дисперсный состав цеолита типа X.

СД-34

Установлено, что размер индивидуальных кристаллов цеолита типа X составляет 1-2 мкм. Однако в продуктах синтеза найдены и сростки кристаллов размером 20-30 мкм. Обнаружено, что смешение глины с цеолитом и формовка гранул не позволяют полностью разрушить поликристаллические цеолитные сростки. Нарушается однородность и снижается механическая прочность гранул.

Таблица 1

Сопоставление показателей структуры и прочности гранул

Наименование образца гранул	Прочность на раздавливание, кг/мм ²	Характеристика пористой Структуры гранул		
		сред. Радиус пор, нм	Объем пор, мм ³ /г	Поверхность, м ² /г
1. Бентонитовая глина	7,6	7,9	341	79,6
2. Каолинитовая глина	5,5	8,6	162	34,5
3. Монтмориллонитовая глина	4,7	19,9	174	23,3
4. Адсорбент фирмы "ЮОПИ"	0,9	200-300	340-400	5,0-7,0
5. Адсорбент фирмы "СЕКА"	1,2	130-300	320-400	7,0-19,0
6. Адсорбент с цеолитом типа X, полученным по известному способу	1,0	350-400	350-400	3,0-3,6
7. Адсорбент с высокодисперсным цеолитом, полученным по разработанному способу	1,3	150-300	320-380	7,0-12,0

Наличие крупных вторичных пор подтверждается смещением спектра среднего радиуса пор у гранул адсорбентов в область 200-400 нм, против 7-20 нм у гранул, полученных только из связующего (табл. 1). Вероятно, вторичная пористая структура гранул образована преимущественно порами "бутылочной" формы. Полость такой поры создается цеолитным сростком, а горловина - порой связующего. Это предположение позволяет объяснить малую величину вторичной удельной поверхности адсорбентов в сравнении с поверхностью гранул, приготовленных только из глины (3-19 м²/г против 25-80 м²/г). Наличие пор "бутылочной" формы приводит к неполной десорбции меркаптанов, которые термодинамически разлагаются на сероводород и олефины. Последние подвергаются олигомеризации, что вызывает закоксовывание адсорбента и снижение его адсорбционной емкости.

Для предотвращения отрицательного влияния поликристаллических сростков цеолита на свойства синтезированных адсорбентов в работе предложен метод получения высокодисперсных цеолитов типа X. При этом исходили из предпосылки, что дисперсный состав можно регулировать концентрацией гелеобразующих растворов и порядком их смешения с коллоидной затравкой.

**ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПРОЦЕССА КЛАУСА**

Платонов О.И.

ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

E-mail: LST@nikel.spb.su

Широкое внедрение технологий каталитической переработки серосодержащих газов по реакции Клауса: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{n} \text{S}_n$, где $n=1-8$ (1) определяет необходимость сравнения активности промышленных катализаторов, зачастую эксплуатируемых в разных диапазонах температур и объёмных скоростей. Представлена феноменологическая модель, описывающая конверсию сероводорода на алюмооксидных катализаторах минимальным числом подгоночных параметров.

Полуэмпирическое описание активности промышленного алюмооксидного катализатора строится для стехиометрического по (1) соотношения: $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2] \approx 2$. Наблюдаемая степень конверсии сероводорода представляется комбинацией независимых функций: $\eta = \eta_k \eta_t \eta_{eq}$ (2) описывающих: $\eta_{eq} = \eta_{eq}(T)$ – равновесную конверсию, предельно возможную для данной температуры T и состава технологического газа; η_t , $\eta_k = \eta_k(T)$ – безразмерные функции изменения активности катализатора во времени ($0 \leq \eta_t \leq 1$) и температуры ($0 \leq \eta_k \leq 1$), учитывающие кинетические ограничения активности катализатора. Значения константы скорости K конверсии сероводорода в кинетическом уравнении:

$-d[\text{H}_2\text{S}]/dt = K[\text{H}_2\text{S}][\text{SO}_2]^{0,5}$ определяются из исходных (c_0) и конечных (c) концентраций сероводорода в технологическом газе, достигаемых за время t :

$K = (1 - c^{1/2}/c_0^{1/2})/(t c^{1/2}) = (c_0^{1/2}/c^{1/2} - 1)/(t c_0^{1/2})$, откуда подстановкой: $c = c_0(1 - \eta)$ получается зависимость для наблюдаемой степени Клаус- конверсии η_k :

$$\eta_k = 1 - 1/(1 + t c_0^{1/2} K)^2. \quad (3)$$

Используя в (3) Аррениусовское представление: $K(T) = A_0 \exp[-E_a/(k_B T)]$, получают качественный вид кинетической составляющей функции конверсии:

$$\eta_k = 1 - \{1 + t c_0^{1/2} A_0 \exp[-E_a/(k_B T)]\}^{-2}, \quad \text{где: } \chi \equiv t c_0^{1/2} A_0. \quad (4)$$

Из эмпирической модели регенерации сульфатированного алюмооксидного катализатора во времени: $[\text{SO}_4]_\tau / [\text{SO}_4]_0 \cong R \exp(-\delta \tau)$, где: $[\text{SO}_4]_\tau$ – текущая (на момент времени τ) концентрация сульфат-иона в катализаторе; $R = R(T)$ – константа скорости

СД-35

восстановления сульфатов «аррениусовского» вида, феноменологическую константу скорости Клаус конверсии представляют произведением функций температуры и концентрации активных центров, задаваемых при постоянном времени контакта t и неизменных исходных концентрациях сероводорода c_0 : $K = K(T) R [1 - \exp(-\delta\tau)]$. Подставляя в (3) это выражение для $K=K(\tau)$, получают качественный вид зависимости степени конверсии η от продолжительности регенерации катализатора τ :

$$\eta_t = 1 - 1/\{1 + K[1 - \exp(-\delta\tau)]\}^2, \quad (5)$$

где: $K=R(T)t c_0^{1/2} K(T)$ - максимально возможная «константа» скорости Клаус-конверсии на активном (десульфатированном) катализаторе.

Для верификации модели проанализирована работа каталитических конвертеров ЦПЭС Медного завода Норильского ГМК и реактора Клауса Магнитогорского МК, при времени контакта ~ 1 сек. На Рис.1, 2 кружочками показаны наблюдаемые средние значения конверсии сероводорода η , а вертикальным отрезком - их дисперсия. Температурная зависимость конверсии сероводорода η , рассчитанная с использованием соотношений (2) и (4), при значениях параметра $\chi = 20600$ и энергии активации $E_a = 41,6 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, - показана на Рис. 1 прерывистой линией 1. Сплошной кривой 2 показана термодинамическая модель $\eta_{eq}(T)$, а кривая 3 соответствует её корректировке с учётом известного эффекта занижения равновесного выхода серы. Соответствующая (5) интерполяционная зависимость конверсии η_t от длительности регенерации катализатора при $\delta=0,13$; $K= 4,773$, - показана на Рис. 2 линией (разные значки соответствуют конверсии на катализаторах DR и CR-31).

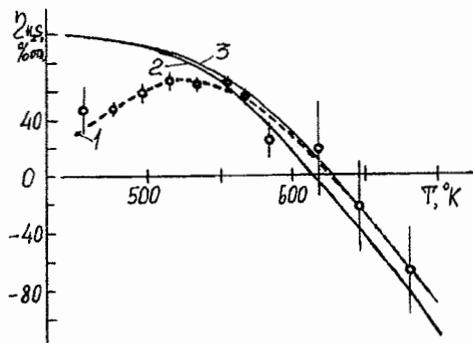


Рис.1.

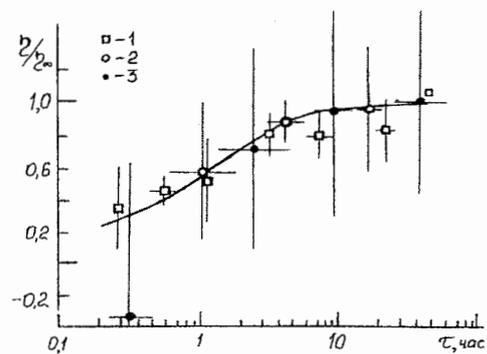


Рис.2.

Таким образом, анализ данных промышленного эксперимента подтверждает достаточную адекватность использованной модели, позволившей с использованием эмпирических параметров количественно описать (в пределах ошибки измерений) наблюдаемые температурные зависимости конверсии сероводорода и эффект авторегенерации промышленных алюмооксидных катализаторов, что позволяет рекомендовать эту модель для практического использования.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Егоров В.Н.¹, Мельников И.И.¹, Тарасов Н.А.¹

ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

¹*ЗАО «Русская металлургическая компания», Магнитогорск*

E-mail: LST@nikel.spb.ru

Проанализированы общие закономерности изменения активности промышленных алюмооксидных катализаторов CR-31 (La Roche Chemicals) и АО-МК-2 (ГРЭС-24) в двухстадийном реакторе Клауса линии переработки сероводорода цеха очистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината (ММК) при объёмной нагрузке на каждой ступени $\sim 1000 \text{ час}^{-1}$ и 2000 час^{-1} (для АО-МК-2) для температур: $230 \div 270 \text{ }^\circ\text{C}$ – на первой ступени конверсии и $190 \div 210 \text{ }^\circ\text{C}$ – на второй каталитической ступени.

Таблица 1. Составы и расходы газа, на входе первой и второй ступеней реактора
Клауса.

Состав «сухого» газа, %об.	Вход первой ступени		Вход второй ступени	
	АО-МК-2	CR-31	АО-МК-2	CR-31
[H ₂ S]	1,10 ± 0,11	1,15 ± 0,44	0,92 ± 0,56	0,91 ± 0,58
[SO ₂]	0,33 ± 0,21	0,41 ± 0,30	0,16 ± 0,15	0,13 ± 0,14
[COS]	0,44 ± 0,08	0,49 ± 0,12	0,24 ± 0,11	0,13 ± 0,11
[N ₂]	62,1 ± 3,44	60,7 ± 3,32	62,2 ± 3,50	61,0 ± 3,80
[O ₂]	1,05 ± 0,10	1,21 ± 0,61	1,11 ± 0,40*	1,65 ± 1,35
[CO]	4,42 ± 0,80	4,98 ± 0,91	3,58 ± 0,54*	5,11 ± 1,06
[CO ₂]	27,2 ± 3,34	27,8 ± 4,81	27,7 ± 4,53*	28,5 ± 4,07
[H ₂]	3,58 ± 1,06*	3,36 ± 1,16	3,73 ± 1,07*	3,29 ± 1,19
Расход, нм ³ /ч	4102*	4644	4103*	4645
[H ₂ O], нм ³ /ч	1521*	1606	1532*	1622
Температура, °C	240,2	247,0	192,3	200,5

*По данным балансовых измерений за период 06.04.03 ÷ 14.05.03.

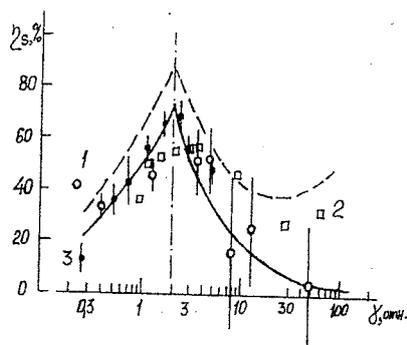
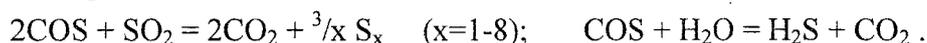


Рис. 1. Наблюдаемые значения коэффициента конверсии в серу при средней температуре 220+235 °С в зависимости от фактора исходного состава газа: $\gamma = ([H_2S] + [COS]) / [SO_2]$. Сплошная и пунктирная линии рассчитаны для стехиометрических выходов серы 70 % и 87 % отн. Для катализаторов: 1- АО-МК-2 (2000 час⁻¹); 2- CR-31(1000 час⁻¹); 3- DR Rhone-Poulenc (1000 час⁻¹).

Термодинамической основой конверсии серосодержащих компонентов сравнительно «бедного» газа являются процессы гидролиза и гидрогенизации, проявляющиеся в первые дни эксплуатации испытанных катализаторов CR-31 и АО-МК-2 отрицательной конверсией сероводорода при практически полном (на 96-98 % отн.) срабатывании серооксида углерода (Рис. 2) по основным реакциям:



В процессе эксплуатации активность катализатора падает, что проявляется снижением степени конверсии серооксида углерода (Рис.2), вследствие чего после 3-5 дней эксплуатации катализатора CR-31 (и недели – для АО-МК-2) начинает превалировать реакция Клаус-конверсии сероводорода: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + \frac{3}{x} S_x$. Это иллюстрируют на Рис.2 зависимости степени конверсии карбонилсульфида η_{COS} и сероводорода η_{H_2S} от длительности эксплуатации катализаторов t , отражающие динамику их активности.

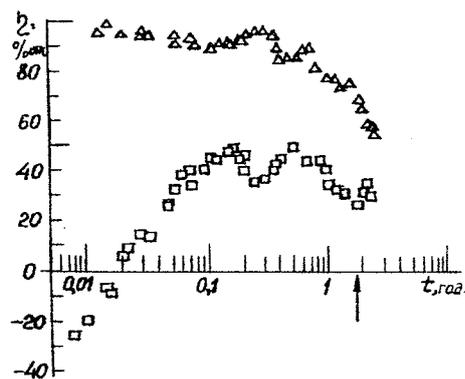


Рис. 2. – Вариации коэффициентов конверсии серооксида углерода (Δ) и сероводорода (□) на алюмооксидном катализаторе CR-31 при объёмной скорости 1000 час⁻¹ и средней температуре (250,5±5,9) °С за период эксплуатации в первой ступени реактора Клауса Магнитогорского МК с 01.09.2000 по 09.11.2002 г.

Характерно, что колебания эмпирических зависимостей $\eta_{COS}(t)$ и $\eta_{H_2S}(t)$, выделяющиеся на «фоне» монотонного снижения степени конверсии, коррелируют в противофазе. Соответственно, ростом конверсии сероводорода проявилось резкое падение активности катализатора вследствие его перегрева >500 °С, допущенного в конце второго года эксплуатации (этот «момент» отмечен на Рис. 2 стрелкой).

Таким образом, конверсия сероводорода при низких концентрациях серосодержащих компонентов на промышленных алюмооксидных катализаторах, осуществляемая в сильно неравновесных условиях, обеспечивается за счёт ограничения скорости гидролиза карбонилсульфида, что определяет необходимость тщательного подбора кинетического режима катализатора при переработке газа с низкой концентрацией сероводорода.

**ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ
КАТИОННЫХ ФОРМ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА**

Радкевич В.З., Сенько Т.Л., Кравчук Л.С., Егиазаров Ю.Г.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

Ранее [1, 2], при исследовании физико-химических свойств различных катионных форм волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1, нами установлено, что в условиях масс-спектрометрического метода (вакуум 10^{-7} торр) Mg-форма обладает наиболее высокой термостабильностью.

В настоящей работе на основе H-, Li-, Na-, Rb-, Cs-, Mg-, Ca- и Ba- форм сульфокатионита ФИБАН К-1 синтезированы палладиевые катализаторы и изучены их термостабильность и активность в окислении водорода.

Исследовано влияние природы обменного катиона на дисперсность палладия и его распределение по сечению волокна.

Проведены специальные эксперименты с целью получения сопоставительных данных по активности палладиевых катализаторов на основе H- и Mg-форм сульфокатионита ФИБАН К-1 в окислении водорода после их обработки реакционной смесью при разных температурах.

Волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 (H-форма, ОЕ- 3,0 мг-экв/г) получали путем объемной радиационной прививки к полипропиленовому штапелю сополимера стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием полученной матрицы [3].

Полностью замещенные катионные формы готовили путем пропускания через колонку с ионитом в H-форме избытка 1 N. раствора хлорида соответствующего щелочного или щелочноземельного металла. Затем часть катионов обменивали на катионы тетрааминопалладия (II), используя раствор $\text{Pd}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ заданной концентрации. После обмена катализаторы восстанавливали 10 %-ным водным раствором гидразингидрата при 40 °С и повторно обрабатывали 1 N. растворами хлоридов соответствующих металлов.

Активность катализаторов в окислении водорода определяли в проточном реакторе при температуре 100° и скорости подачи реакционной смеси (3 об.% H₂ в воздухе), равной 125 мл/мин. Время обработки образцов реакционной смесью – 1 ч.

СД-37

Установлено, что природа обменного катиона (в первую очередь, его радиус) оказывает существенное влияние на агрегацию палладия при его восстановлении.

В катализаторах на основе H-, Li-, Mg- и Na-форм ионита палладий после восстановления гидразингидратом агрегирован в достаточно крупные частицы, малоактивные в окислении водорода.

Катализаторы на основе Ca-, Ba-, Rb- и Cs-форм ионита также малоактивны, но вследствие очень малых размеров кластеров палладия. Их активация в токе водорода при 100 °С сопровождается миграцией кластеров палладия к периферийной области сечения волокна с образованием частиц металла оптимального размера, обладающих высокой активностью в окислении водорода.

Таблица

Состав, физико-химические и каталитические свойства катализаторов

Катализатор	Радиус обменного катиона, Å	Степень набухания ионита, мас. %	Степень восстановления Pd, %	A, см ³ · Г _{Рd} · с ⁻¹
0,250 Pd/H-K-1	-	110	98	3,2
0,245 Pd/Li-K-1	0,68	130	91	3,5
0,230 Pd/Na-K-1	0,98	97	98	15,4
0,197 Pd/Rb-K-1	1,49	61	98	21,2
0,176 Pd/Cs-K-1	1,65	59	98	21,4
0,240 Pd/Mg-K-1	0,74	91	91	8,4
0,235 Pd/Ca-K-1	1,04	65	97	18,5
0,205 Pd/Ba-K-1	1,38	55	98	20,3

Установлено, что наличие в H- и Mg- формах волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 восстановленного палладия повышает их термическую стабильность, причем для H-формы наблюдается заметное повышение температуры начала разрушения сульфогрупп и углеводородной матрицы, а для Mg- формы – только углеводородной матрицы.

Палладиевый катализатор на основе Mg- формы ионита сохраняет активность в окислении водорода при обработке реакционной смесью в температурном интервале 100-250 °С. Резкое падение активности катализатора на основе H-формы ионита после обработки реакционной смесью при температурах выше 180 °С является следствием термической деструкции носителя.

Литература

1. Егiazаров Ю.Г., Кравчук Л.С., Радкевич В.З. и др. // ЖПХ. 2002. Т.75. № 1. С.34
2. Кравчук Л.С., Радкевич В.З., Лысенко Г.Н., Ивко А.А. //Высокомогл. соед. А. 2002. Т.44. № 4. С.684
3. Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 9. С. 2030

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ СО СТРУКТУРОЙ
ФЛЮОРИТА – ОСНОВНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ
ТРЕХМАРШРУТНЫХ (ТВС) КАТАЛИЗАТОРОВ**

Решетникова Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: galja@ngs.ru

В настоящее время интенсивно исследуются системы, предназначенные для одновременной утилизации C_nH_m , CO и NO_x , присутствующих в выхлопных газах автомобилей, так называемые трёхмаршрутные катализаторы (ТВС), представляющие собой композиции: Pt(Pd)/ $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x}$ /носитель. Одной из важнейших составляющих этих катализаторов является система $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x}$, обеспечивающая большую долю кислородных вакансий по сравнению с CeO_2 . Благодаря наличию окислительно-восстановительной пары Ce^{4+}/Ce^{3+} относительно легко происходит удаление CO и углеводородов из выхлопных газов при кислородной недостаточности в цикле и восстановление NO_x при избытке кислорода [1]. Известно [2, 3], что оптимальными свойствами обладают композиции $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x}$, где $0.2 < x < 0.5$. Однако, в последнее время наблюдается тенденция к увеличению x при сохранении структуры флюорита. Для стабилизации указанной структуры при пониженном содержании диоксида церия, согласно [4, 5], можно использовать ионы редкоземельных элементов.

Целью данной работы является получение термостойкого однофазного материала со структурой флюорита на основе $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-x}$, стабилизированной катионами иттрия и лантана, и изучение его физико-химических свойств.

Экспериментальная часть. Композиции $(Ce,Zr,Y,La)O_2$ были получены путем осаждения раствора азотнокислых солей соответствующих компонентов водным раствором аммиака с последующими стадиями фильтрации, промывки, сушки и термической обработки при 600 и 1150 °С в течение 2 и 12 ч., соответственно.

Образцы исследовали с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии, адсорбции, термического и рентгенофазового анализов, термо-программируемого восстановления водородом.

Результаты и обсуждения. Предварительно было показано, что стабильность непромотированных церийциркониевых образцов снижается по мере повышения

СД-38

температуры обработки. Поэтому были исследованы промотированные иттрием и лантаном церийциркониевые композиции, различающиеся соотношением Ce/Zr (0.27; 0.40; 0.54; 0.62).

Показано, что композиции $(\text{Ce,Zr,Y,La})\text{O}_2$, прокалённые при 600 °С, являются однофазными и состоят из твердого раствора $(\text{Ce,Zr,Y,La})\text{O}_2$ со структурой флюорита, параметр элементарной ячейки которого увеличивается от 5.217 до 5.268 Å с изменением Ce/Zr от 0.27 до 0.62. Структура твердого раствора сохраняется и при 1150 °С, однако параметр элементарной ячейки уменьшается примерно на 0.003 Å. Таким образом, одновременное введение катионов иттрия и лантана в $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-x}$ позволяет получать однофазную стабильную композицию даже при Ce/Zr = 0,27.

Удельная поверхность образцов, прокалённых при 600 °С, уменьшается от 70 до 40 м²/г с увеличением Ce/Zr. Повышение температуры обработки до 1150 °С также способствует снижению удельной поверхности образцов примерно на два порядка.

Характер восстановления образцов водородом определяется соотношением Ce/Zr и температурой обработки. Восстановление образцов, прокалённых при 600 °С, происходит в две стадии, о чем свидетельствует наличие двух максимумов, температуры которых составляют 599.4 и 748.9 °С; 581.8 и 716; 584 и 703 °С; 656.5 и 840 °С соответственно для Ce/Zr = 0.27; 0.40; 0.54; 0.62. Двухстадийное восстановление образцов, вероятно, обусловлено восстановлением “поверхности” и “объема”. Образцы, прокалённые при 1150 °С, с Ce/Zr = 0,27 и 0,40 восстанавливаются в одну стадию с максимумом при 707 и 686 °С соответственно, для образцов с Ce/Zr = 0,54 и 0,62 происходит смещение пиков восстановления в высокотемпературную область. При этом степень восстановления образцов возрастает с уменьшением Ce/Zr.

Поскольку повышение степени восстановления соответствует увеличению мобильности кислородного обмена в твердых растворах, то это может свидетельствовать о большей эффективности получаемых катализаторов.

Литература

1. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. //J. Alloys and Compounds, 2001, V.323-324, p.584.
2. Di Monte R., Fornasiero P., Graziani M., Kaspar J. //J. Alloys Compd. 1998, 275, 877.
3. Vidmar P., Fornasiero P., Kaspar J., Gubitosa G., Graziani M. //J. Catal. 1997, 171, 160.
4. Ikryannikova L.M., Aksenov A.A., Markaryan G.L., Muraveva G.P., Kostyuk B.G., Kharlanov A.N., Lunina E.V. //Appl. Catal., A:General: 2001, V.210, p.225.
5. Markaryan G.L., Ikryannikova L.N., Muravieva G.P., Turakulova A.O., Kostyuk B.G., Lunina E.V., Lunin V.V., Zhilinskaya E.A., Aboukais A. //Colloids Surf., A, 1999, V.151, p.435.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОВЫШЕНИЯ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

Ровенская С.А., Островский Н.М.¹

ОАО "Омскнефтехимпроект", Омск

¹AD Hemijska Industrija – HIPOL, Jugoslavija, Odzaci

E-mail: bersw1@yandex.ru

Получена модель дезактивации цеолитного катализатора в условиях процесса «Цеоформинг». Определены константы скорости и энергии активации. Изучено влияние адсорбированных олигомеров на кинетику реакции и дезактивации. Для моделирования дезактивации цеолитного катализатора использованы экспериментальные данные, полученные при превращении прямогонной бензиновой фракции Астраханского ГПЗ в изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора [1].

В предположении наличия двух типов активных центров, прочной адсорбции олефинов (особенно олигомеров) и согласно кинетической модели, представленной в [2], уравнения для скоростей реакций на дезактивирующемся катализаторе принимают вид:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 (1-\Theta_O) Y_{n-P} a_C, & r_2 &= k_2 (1-\Theta_O) Y_{i-P+N} a_C, \\
 r_3 &= k_3 (1-\Theta_O) Y_{n-P} [1 - Y_{i-P+N} / (K_P Y_{n-P})] a_C, & & (1) \\
 r_4 &= k_4 \Theta_O^2 a_P, & r_5 &= k_5 \Theta_O Y_H a_P,
 \end{aligned}$$

где, r_j - скорость j -той реакции, Y_{n-P} , Y_{i-P+N} , Y_H - мольная доля n -парафинов, изопарафинов/нафтенов и водорода, соответственно; k_j - константа скорости j -той реакции; K_P - константа равновесия; a_C , a_P - относительные активности центров, покрытых конденсированным и неконденсированным (полимерным) коксом; Θ_O - доля активных центров, занятых адсорбированными олефинами.

При этом уравнения кинетики дезактивации представлены в виде:

$$\frac{da_P}{dt} = -k_P \left(\frac{b_O Y_O}{1 + b_O Y_O} \right)^2 a_P^2; \quad \frac{da_C}{dt} = -k_C \frac{b_O Y_O}{1 + b_O Y_O} a_C \quad (2)$$

СД-39

где, k_p , k_c - константы скорости дезактивации центров, покрытых неконденсированным (полимерным) и конденсированным коксом, соответственно, b_0 - константа адсорбционного равновесия, Y_0

- мольная доля олефинов.

Результаты расчета с использованием уравнений (1,2) показывают хорошее соответствие модели и экспериментов по динамике изменения состава продуктов вследствие дезактивации. Анализ модели и значений ее кинетических параметров дает возможность объяснить характер модифицирования катализатора. Полученная модель предназначена для дальнейшего моделирования и оптимизации процесса.

Литература

1. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. – Нефтепереработка и нефтехимия, № 1 (2001) 23-26
2. Rovenskaja S.A., Ostrovski N.M. – Chemical Industry, 57, No. 9, (2003) 399-403

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМО-ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ЕГО РЕАКТИВАЦИИ

Садриева Ф.М., Романова Р.Г.¹, Ламберов А.А.², Ситникова Е.Ю.¹, Зиятдинов А.Ш.

ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

¹*Казанский государственный технологический университет, Казань*

²*Казанский государственный университет, Казань*

E-mail: rrg@kstu.ru

Известно, что в гетерогенных катализаторах, применяемых в процессах гидрооблагораживания нефтяного сырья, ответственным за протекание процессов гидрирования непредельных, ароматических и серосодержащих соединений является активный компонент. Целью данной работы являлось изучение влияния различных способов обработки алюмоплатинового катализатора на состояние активного компонента. В качестве объекта для исследований был взят полностью отработанный катализатор изомеризации с содержанием платины 0.5 %.

Состояние активной поверхности платины и ее трансформацию при реактивации исследовали с использованием зондовой ИК-спектроскопии, дериватографии и кинетических методов. Реактивацию проводили восстановлением катализатора в токе водорода или последовательной окислительно-восстановительной обработкой сначала в кислородной, а затем – в водородной среде. Используемый для изучения активной поверхности метод ИК спектроскопии с использованием зондов, в частности, монооксида углерода, дает информацию как о дисперсности платины, так и о степени ее окисления. В работе проведена идентификация полос поглощения комплексов монооксида углерода с активными частицами платины. При адсорбции монооксида углерода на поверхности восстановленных алюмоплатиновых катализаторов наблюдается преимущественно одна полоса поглощения в области $2060-2080 \text{ см}^{-1}$, положение которой зависит от степени окисления и дисперсности платины. В ИК спектрах монооксида углерода, адсорбированного на поверхности окисленной платины, образуются, в основном, линейные прочносвязанные карбонильные комплексы (СО) с платиной в металлическом состоянии $\text{Pt}^0\text{-CO}$ ($\nu \approx 2070-2090 \text{ см}^{-1}$), а также полосы поглощения с частотой 2130 и 2180 см^{-1} , относящиеся к комплексам СО с окисленной платиной в ионном состоянии – $\text{Pt}^+\text{-CO}$ и $\text{Pt}^{2+}\text{-CO}$, соответственно. Анализ спектральных характеристик изучаемых комплексов в образцах, подвергнутых

СД-40

реактивации различными способами, показал, что с уменьшением времени водородной обработки катализатора полосы поглощения смещались в область более высоких частот, что обусловлено увеличением степени окисления платины в катализаторах. Для образца, подвергнутого комбинированной реактивации, отмечалась максимальная степень окисления платины, вероятно, за счет предварительной обработки кислородом. Для этого же образца число активных центров максимально, на основании чего можно предположить, что он будет проявлять наибольшую каталитическую активность в процессе гидрооблагораживания. Данное заключение подтвердилось результатами каталитических испытаний исследованных образцов в процессе гидрирования серосодержащих, непредельных и ароматических соединений в легких фракциях углеводородов.

С использованием кинетических кривых растворения платины в хлороводородной кислоте было определено содержание ее «растворимой формы» в катализаторе. Известно, что число поверхностных атомов платины в катализаторе непосредственно связано с количеством ее «растворимой» формы. Содержание «растворимой формы» может служить количественной мерой поверхностных атомов платины, доступных для протекания реакций гидрирования на поверхности алюмоплатиновых катализаторов, т.к. данная величина зависит как от степени структурной неоднородности поверхности платины, так и от наличия на ее поверхности различных соединений, блокирующих активные центры.

Экспериментально установлено, что обработка катализатора в среде водорода приводит к увеличению доступности поверхностных атомов платины. Наибольшее содержание «растворимой» формы платины в исследуемом ряду имеет образец, подвергнутый последовательной окислительно-восстановительной обработке в среде кислорода и водорода. Полученный эффект может быть связан с удалением высокомолекулярных органических соединений (предшественников кокса, или продуктов уплотнения) и последующей разблокировкой активной поверхности платины. Следует отметить, что при выгрузке отработанного катализатора экономически нецелесообразно проводить полный выжиг высокомолекулярных соединений, поэтому они могут присутствовать в небольших количествах в образце. Сделанное предположение подтверждено результатами калориметрического и дериватографического анализа исследуемых катализаторов.

*Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32857) и фонда Министерства образования (проект УР.05.01.022).

**РАДИКАЛЫ И ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ
ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В РЕАКЦИЯХ ТРИАЛКИЛАЛАНОВ С
ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ, КАТАЛИЗИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ**

Садыков Р.А., Петров П.Н., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

В данной работе методом ХПЯ изучено образование радикальных интермедиатов в реакциях триалкилаланов с галогенметанами и гем-дигалогенциклопропанами, катализированных комплексами переходных металлов. Известно, что в ходе первой реакции наблюдается инициирование радикальной полимеризации виниловых мономеров. Вторая реакция является хорошим препаративным методом получения моногалогенциклопропанов, из которого далее получают циклопропен – исходный реагент для синтеза таких биологически активных веществ, как ферромоны, пиретроиды и инсектициды.

Наблюдение сигналов поляризованных ядер продуктов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , записанных в ходе реакции, однозначно доказывает, что в образовании данных продуктов участвуют радикалы.

Установлено, что при взаимодействии Et_3Al с CCl_4 или CHCl_3 в присутствии $\text{M}(\text{acac})_2$, где $\text{M}=\text{Ni}$, Pd , интегральная поляризация ядер возникает в диффузионной радикальной паре (РП) этильного и трихлорметильного (дихлорметильного) радикалов.

В реакции восстановительного дегалоидирования ряда гем-дибромциклопропанов диизобутилалюминийгидридом в присутствии $\text{Zr}(\text{acac})_4$ интегральная поляризация ядер возникает в геминальной синглетной РП изобутильного радикала и парамагнитного комплекса $\text{Zr}(\text{III})$. РП образовалась в результате гомолиза цирконий-изобутильной связи промежуточного каталитически активного соединения циркония. Мультиплетные эффекты возникают в диффузионных РП изобутильных радикалов.

Полученные результаты в сочетании с анализом основных и минорных продуктов реакций и привлечении литературных данных позволили предложить вероятные схемы металлокомплексного катализа исследованных процессов, объясняющих образование основных и побочных продуктов как радикального, так и гетеролитического происхождения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ MgO С ZnO ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРИГОТОВЛЕНИИ ПОГЛОТИТЕЛЯ H₂S

Саломатин Г.И., Ярошенко М.П., Гартман В.Л., Обысов А.В.

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск

E-mail: vhart@yandex.ru

Известно, что MgO, внесенный как на стадии карбонизации [1], так и на стадии формирования [2], стабилизирует сероемкость поглотителя, предотвращая рекристаллизацию при эксплуатации. Взаимодействие MgO с ZnO при их поверхностном контакте в процессе пластификации (перемешивании молотого активного оксида цинка с порошком оксида магния с добавлением водного раствора ПАВ) при приготовлении экструдированного оксидноцинкового поглотителя сернистых соединений в литературе не описано.

Проведенный нами ИК-спектроскопический анализ готовых гранул поглотителя с введенным MgO показал наличие Mg(OH)₂ (полосы поглощения валентных колебаний OH-групп 3690 см⁻¹). Это отнесение было подтверждено ИК-спектрами реактивного MgO и образца, полученного его гидратацией при 100°C с последующей сушкой. Следует отметить, что рентгенографически Mg(OH)₂ в исследованных образцах поглотителей не обнаруживается в силу его рентгеноаморфности. Гранулы (взятые из товарной партии поглотителя) были растерты и прокалены при $t = 360, 400$ и 450 °C одновременно с образцом активного ZnO, в который 3% масс MgO было введено на стадии карбонизации. Полное исчезновение полосы поглощения 3690 см⁻¹, свидетельствующее о разложении Mg(OH)₂, имело место уже при 400 °C. Затем образцы были подвергнуты повторной гидратации кипячением с водой с последующей сушкой. Полоса поглощения Mg(OH)₂ при этом не появилась в обоих образцах. Это означает, что в обоих случаях MgO настолько прочно связан с ZnO, что не в состоянии гидратироваться, как это делает в тех же условиях свободный MgO.

Эти результаты позволяют представить следующий механизм взаимодействия MgO и ZnO на стадии пластификации. При перемешивании массы происходит гидратация MgO с образованием гелеобразного Mg(OH)₂ [3]. Трение других твердых частиц снимает слой Mg(OH)₂, и освободившаяся поверхность MgO вновь становится доступной для гидратации. Таким образом происходит быстрая гидратация MgO. Образовавшийся гидроксид из-за постоянного механического воздействия не

собирается в отдельные частицы, а скапливается преимущественно вокруг контактов между зернами ZnO. После сушки он остается там, формируя контактные площадки, которые, с одной стороны, обеспечивают прочность экструдата за счет водородных связей OH-групп, а, с другой стороны, препятствуют спеканию частиц ZnO, отделяя их друг от друга и обеспечивая, таким образом, термостойкость поглотителя. В аппарате, находясь при температуре около 400°C, т.е. вблизи области температур разложения, эти конгломераты Mg(OH)₂, теряя воду, переходят в MgO, оставаясь контактной площадкой, связь которой с частицей ZnO теперь обеспечивается взаимной диффузией по поверхности раздела. Такое взаимодействие приводит к потере способности MgO повторно гидратироваться. Таким образом, упрочняющее и стабилизирующее действие MgO может сохраняться и после дегидратации.

Чтобы оценить различие стабилизирующего действия MgO, внесенного при карбонизации и при пластификации, в сравнимых условиях, 3 образца промышленных партий поглотителя были прокалены при 550 °С в течение 5 часов. Температура прокаливания была выбрана несколько выше, чем в [1], чтобы более надежно судить о степени рекристаллизации, располагая единственным временем прокаливания. Результаты приведены в таблице.

Образец	№ партии	MgO, % масс	Дисперсность ZnO, Å		Сероемкость после прокаливания масс%
			исходная	после прокаливания	
Активный ZnO	11	3,0*	110	470	19
	12	0,5*	110	610	13
Гранулы	5/1	8,2**	160	350	22

Примечания: * – внесено при карбонизации; ** – внесено при пластификации.

Из них следует, что внесение MgO при пластификации (что технологичнее и надежно обеспечивает прочность) так же стабилизирует кристаллиты ZnO, как и при карбонизации, и глубина взаимодействия MgO с ZnO в этих процессах близка.

Литература

1. Г.А. Данциг, А.Н. Греченко, Т.А. Кондращенко, М.Л. Данциг, Г.П. Черкасов, Л.А. Глебова, З.Е. Ермаина//ЖПХ, №7, 1988 г.
2. В.Г. Иконников, Разработка и исследование способа промышленного производства поглотителя сернистых соединений на основе оксида цинка. Автореферат канд. диссертации. Л., 1986.
3. А.Я. Вайвад. Магнезиальные вяжущие вещества, “Зинатне”, Рига, 1971

СД-43

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ШАРИКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА К УДАРНО-ИСТИРАЮЩЕМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ НА УСТАНОВКЕ «ПРОКАТ»

Смирнов В.К., Ишмияров М.Х.¹, Барсуков О.В., Бабаев М.И., Лукьянчиков И.И.¹,
Патрикеев В.А.¹

ООО «Компания Катахим», Москва

ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават

E-mail: Catachem@mtu-net.ru

Первым требованием к катализатору является способность частицы сохранять свою форму при механическом воздействии, которому она подвергается при эксплуатации, транспортировке и хранении.

Шариковые катализаторы каталитического крекинга, используемые на установках типа 43-102, разрушаются по двум принципиально различным механизмам. Гранулы катализатора истираются по поверхности шарика и разваливаются на несколько частей в результате динамических и термических ударов. Известно, что на долю последнего механизма приходится 70 % и более общего расхода катализаторов на догрузку [1]. Существует проблема определения прочности катализаторов.

С целью решения данной проблемы в настоящей работе разработана новая установка для определения прочности шариковых и формованных катализаторов «Прокат», предназначенная для приёмки и исследовательских испытаний. С использованием новой установки исследована прочность серийных зарубежных, а также серийных и перспективных отечественных катализаторов.

Установка «Прокат» представляет собой кривошипно-шатунный механизм, на поршне которого установлена испытательная камера для катализатора. Механизм совершает интенсивные возвратно-поступательные колебания в течение заданного времени испытания. После окончания цикла обработки навеску катализатора отсеивают на сите от пыли и крошки и взвешивают. Определяют долю сохранившегося катализатора, % масс. Обработку повторяют. Строят график зависимости сохранности катализатора от суммарного времени обработки. По графику определяют время обработки, необходимое для разрушения половины навески образца (сек), которое считают показателем прочности катализатора.

В работе показано, что результаты определения сохранности шариковых и формованных катализаторов на установке «Прокат» при 1000 об/мин совпадают с

данными, полученными по методу LSA, принятому в международной практике [2], с погрешностью не более 1-2 %. Показано, что прочность нового отечественного шарикового катализатора Ц-600 соответствует лучшим импортным образцам типа Эмкат и Дюрабед.

В работе исследована зависимость сохранности катализаторов от интенсивности воздействия на образец, которую варьировали изменением числа оборотов на валу механизма. Показано, что с увеличением интенсивности воздействия шариковые и формованные катализаторы крекинга ведут себя неодинаково. Гранулы катализатора серийного отечественного катализатора Ц-100 с ростом числа оборотов на валу установки «Прокат» до определённого предела практически не изнашиваются. В этой области шарики катализатора относительно медленно истираются по поверхности. Результаты испытаний Ц-100, полученных на установке «Прокат» при 750 об/мин и времени обработки 480 секунд, соответствуют результатам стандартных испытаний на показатель «массовая доля целых и механически прочных шариков», определяемый методом эрлифт, ОСТ 38.01176-79, п.1.3 [3]. С увеличением числа оборотов на валу установки гранулы Ц-100, помимо истирания по поверхности, начинают дополнительно разваливаться, предположительно, по ударному механизму. Сохранность катализатора резко падает. Катализатор Дюракат-8, содержащий в своём составе инертные наполнители, ведёт себя иначе. С ростом числа оборотов на валу установки, катализаторы этого типа истираются по поверхности со всё большей интенсивностью. Развала и раскола шариков на удар не происходит. С ростом числа оборотов вала количество сохранившегося катализатора монотонно снижается.

Таким образом, на установке «Прокат» путём изменения режимов её работы, можно определять как суммарную прочность катализаторов на истирание плюс потери на удар, так и – раздельно – прочность тех же гранул только на истирание.

Установка «Прокат» выпускается серийно ООО «Компанией Катахим» и используется на Производстве катализаторов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Литература

1. Р.М. Масагутов, Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов, М., Химия, 1975, стр. 94.
2. H. Cramer, Process for manufacturing improved catalytic particles, Pat. USA 3.301.794 (1967)
3. ОСТ 38.1176-79. Катализаторы крекинга шариковые. Методы испытаний.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ И МЕДИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: smirnov@isuct.ru, tis@isuct.ru

В настоящее время ферриты со структурой перовскита и шпинели интенсивно исследуются благодаря уникальности их физических и химических свойств. Соединения этого класса находят применение в качестве катализаторов глубокого окисления.

Целью данной работы являлось изучение возможности механохимического синтеза ферритов кальция и меди в аппаратах средней энергонапряженности, исследования физико-химических свойств получаемых продуктов и разработка научных основ приготовления катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что в ходе механической активации смеси СаО и α -Fe₂O₃ взятых в стехиометрическом мольном соотношении 2:1 образуется аморфный продукт, содержащий определенное количество хорошо окристаллизованной фазы СаО. Анализ дифрактограмм показывает, что процесс образования аморфной фазы завершается в течение 30 минут активации. При этом полностью исчезают характерные рефлексы гематита и остаются лишь пики фазы СаО. При недостатке оксида кальция, то есть при мольном соотношении компонентов СаО:Fe₂O₃=1:1,5, в результате активирования в вибрационной мельнице, наблюдаются лишь рефлексы фазы оксида железа, незначительно снижающие свою интенсивность при увеличении времени механической активации. Длительное прокалывание в течение 10 часов системы при 600 °С не вызывает изменения рентгенограмм, лишь термическая обработка при температуре выше 800 °С приводит к появлению хорошо окристаллизованной фазы браунмиллерита с межплоскостными расстояниями 3,71; 2,81; 2,69; 2,62; 2,49 Å. Таким образом, в процессе механической активации, очевидно, возможно перемешивание рентгеноаморфных продуктов и их взаимодействие между собой с образованием аморфного Са₂Fe₂O₅. Нами была изучена каталитическая

активность железохромового катализатора и феррита кальция в реакции паровой конверсии монооксида углерода водяным паром на установке проточного типа.

Установлено, что степень превращения СО на промышленном железохромовом катализаторе при температуре 330 °С составляет 49 % и при повышении температуры незначительно снижается. Полученный нами феррит кальция, подвергнутый термической обработке при 450 °С, имеет более высокую каталитическую активность. Степень превращения при 330 °С достигает 90 %, а при 400 °С – 64 %.

Следует отметить, что, наряду с активностью катализаторов, большое значение имеет и их селективность. Дело в том, что паровой конденсат из производства аммиака должен повторно использоваться. Для этого примерное содержание органических примесей в нем не должно превышать 10-20 мг/л.

Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии оксида углерода водяным паром показывает, наряду с основными продуктами (H_2 , CO_2), присутствие примесей ацетальдегида, метилацетата, бутанола, пропанола, этанола, метанола. Причем общее содержание этих примесей в конденсате после стандартного железохромового катализатора достигает 5-12 мг/л. Установлено, что селективность процесса конверсии СО на железохромовом катализаторе, полученном по промышленной технологии, составляет 95 %, а на феррите кальция достигает 99,4 %.

Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что в ходе МА смеси оксидов $CuO+Fe_2O_3$, взятых при мольном соотношении 1:1, наблюдаются рефлексы фазы $\alpha-Fe_2O_3$, исчезающие лишь после прокаливания системы при температуре 800 °С. При этом появляются интенсивные пики с межплоскостными расстояниями: 2,95; 2,52; 2,09; 1,48, свидетельствующие об образовании фазы $CuFe_2O_3$ структурой шпинельного типа.

Показано, что феррит меди обладает высокой каталитической активностью в реакции паровой конверсии оксида углерода. Так, в интервале температур степень превращения СО достигает 94-96 %, при селективности 99,6 %.

На основании синтезированных ферритов кальция и меди приготовлены опытные образцы катализатора для процесса среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром с повышенной активностью и селективностью.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Суворин А.В., Савенков А.С.¹

*Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального
университета им. В. Даля, Северодонецк*

¹*Национальный технический университет "ХПИ", Харьков*

E-mail: dnm@kpi.kharkov.ua

При производстве таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак и метанол, используются катализаторы, содержащие цветные металлы. Например, только в 13 агрегатах производства аммиака разной мощности в Украине одновременно загружено ~2400 т катализаторов. Проектный пробег большинства катализаторов составляет 4÷5 лет, нагрузка агрегатов является неполной (30-50 % от проектной). Вследствие этого среднегодовое количество выгружаемых катализаторов составляет 1200÷1400 т. Среднее содержание никеля в массе выгруженных катализаторов составляет ~ 1,8 %, а Al_2O_3 - 15,8 %.

С целью расширения сырьевой базы для производства катализаторов были проведены исследования физико-химических свойств отработанных алюмоникелевых катализаторов трубчатой и шахтной конверсии метана, и никель-хромового катализатора гидрирования. Катализаторы были получены от 10 различных предприятий стран СНГ.

Наличие большинства примесей не регламентируется стандартами на катализаторы. Однако, анализ традиционного катализаторного сырья и некоторых свежих катализаторов показал, что наибольшее содержание примесей в них может составлять: $(Na+K)_2O$ – 0,014÷0,47; Fe_2O_3 - 0,044÷0,37; P_2O_5 – 0÷0,002; Cl – 0÷0,002; SO_3 – 0,006÷0,0082; SiO_2 – до 0,026 мас. %. Количество этих примесей в отработанных катализаторах возрастает: $(Na+K)_2O$ – в 1,1÷5; Fe_2O_3 – в 6÷12; P_2O_5 – в 5÷10; Cl – в 15÷40; SO_3 – в 3÷30; SiO_2 – в 9÷15 раз (см. табл.). Причем во всех образцах катализаторов 60÷95 % примесей сконцентрированы в наружном слое гранул катализаторов толщиной до 0,5 мм.

Количественным рентгеноструктурным анализом установлено, что не менее 74 % относительно никеля приходится на металлическую фазу. Остальной никель находится

в оксидной фазе. Дисперсность никелевых фаз в процессе эксплуатации катализаторов увеличивается в 1,1÷2 раза. Аллюминат никеля обнаружен лишь в нескольких образцах катализатора ГИАП-16, ГИАП-8. Блокировка наружной поверхности гранул катализаторов наносными примесями, отравление соединениями серы, хлора, фосфора, перекристаллизация никелевых фаз приводят к уменьшению удельной поверхности в 1,1÷2,2, пористости – в 1,1÷1,3 и доли транспортных пор (более 5000 нм) – в 1,5÷2 раза. Механическая прочность катализаторов типа ГИАП-8, ГИАП-3-6Н в процессе эксплуатации практически не изменяется. Катализатор смешанного типа ГИАП-16 и никель-хромовый катализатор соосажденного типа при эксплуатации теряют механическую прочность в 2 и более раз.

Приведенные данные позволяют определить два основных пути использования отработанных никелевых катализаторов в зависимости от их свойств:

1. переработка механически малопрочных катализаторов с получением катализаторного сырья (нитратов металлов);
2. регенерация механически высокопрочных катализаторов в степени, достаточной для удаления примесей, диспергации никелевых фаз и восстановления пористой структуры.

Таблица

Химический состав отработанных никельсодержащих катализаторов

Состав, мас. %	Тип катализатора			
	ГИАП-8	ГИАП-3-6Н	ГИАП-16	Никель-хромовый
NiO	6,3÷7,3	6,2	18,7÷27,8	49,8÷50,2
Al ₂ O ₃	83,6÷89,4	84,8	56,2÷66,7	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	27÷27,3
CaO	0,07÷0,16	0,2	9,3÷12,9	0,028÷0,034
Fe ₂ O ₃	0,26÷0,53	0,25	0,15÷0,97	0,9÷1,72
C	0÷0,03	0	0÷2,9	1,1÷2
Cl	0,02÷0,07	0	0,04÷0,16	0,01÷0,02
SO ₃	0,03÷0,25	0,02	0÷0,43	0,87
P ₂ O ₅	0,02÷0,05	не обнаружено	0÷0,14	не обнаружено
(Na+K) ₂ O	0÷0,4	0,38	0,03÷0,13	0,032÷0,04
SiO ₂	0,23÷0,45	0,26	не обнаружено	не обнаружено

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ КРЕКИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

Сулейменов М.А., Ибрашева Р.Х., Матаева З.Т., Накатаев М.Е.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

E-mail: r_ibrasheva@mail.ru

Исследовано влияние условий приготовления композитных катализаторов из нарынкольской глины и тайжузгенского цеолита на их активность при крекинге вакуумных дистиллятов атырауской и жетыбайской нефтей, а также мазута марки М-100. Активацию цеолитного компонента катализаторов осуществляли методом ионного обмена в растворах хлоридов аммония и лантана либо в отдельности, либо при их совместном присутствии в растворе. Затем отмытый от анионов хлора мелкодисперсный цеолит в определенных соотношениях смешивали с порошком нарынкольской глины, и полученные при этом композиты прокаливали. Результаты крекинга в инертной и окислительной средах мазута М-100 в суспензиях катализаторов, приготовленных в вышеописанных условиях, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Крекинг мазута М-100 в 0,2 %-ных суспензиях цеолитсодержащих композитов ($\omega_{\text{сусп.}}=1,0 \text{ час}^{-1}$, $T=470 \text{ }^\circ\text{C}$)

Содержание цеолита в композите, мас.%	Выход продуктов крекинга, мас.%					Итого
	газ	бензин	легкий газойль	тяжелый остаток	потери	
В инертной атмосфере						
0	2,0	1,7	26,2	71,0	0	100,9
5	1,6	1,8	50,0	46,8	0	100,2
10	1,1	1,2	53,8	42,8	1,1	100,0
14	1,4	0,9	71,4	27,1	0	100,8
20	0,9	0,8	43,4	55,2	0	100,3
50	1,3	0,9	37,5	59,9	0,4	100,0
80	0,9	0,9	30,5	67,6	0,1	100,0
100	0,8	0,8	23,4	73,9	1,1	100,0

При подаче воздуха ($\omega = 0,15 \text{ час}^{-1}$)						
0	2,8	2,0	33,9	62,2	0	100,9
5	1,9	1,2	48,8	48,4	0	100,3
10	0,9	0,9	60,9	37,5	0	100,2
13	1,2	1,1	77,2	20,3	0,2	100,0
14	0,8	1,1	85,7	11,9	0,5	100,0
15	1,1	1,1	67,8	29,9	0,1	100,0
20	1,3	1,3	54,1	42,7	0,6	100,0
50	1,3	1,1	43,6	53,5	0,5	100,0
80	1,4	1,0	36,5	60,8	0,3	100,0
100	1,1	0,9	32,0	65,6	0,4	100,0
При подаче воздуха ($\omega = 0,15 \text{ час}^{-1}$), не активированный						
14	2,2	0,9	44,8	51,9	0,2	100,0
При подаче воздуха ($\omega = 0,15 \text{ час}^{-1}$), активированный ионным обменом с NH_4^+						
14	1,9	1,0	39,0	58,1	0	100,0
При подаче воздуха ($\omega = 0,15 \text{ час}^{-1}$), активированный ионным обменом с La^{3+}						
14	2,4	1,1	47,1	49,4	0	100,0

Оптимальным по выходу легкого газойля при крекинге как в инертной среде, так и в присутствии микроколичеств воздуха является композит, содержащий 14 мас. % активированного одновременно катионами аммония и лантана тайжугенского цеолита. На основании определения химического состава, рентгенофазового, термографического и ИК- спектрального анализов сделано заключение о причинах его максимальной активности. В состав данного катализатора входит фаза сколецита, имеющего кристаллическую цеолитную структуру. В катализаторах того же состава, но активированных ионами либо аммония, либо лантана, а также в композитах с другой концентрацией тайжугенского цеолита, активированного при совместном ионном обмене, и даже в исходном цеолите фаза сколецита отсутствует. Формирование цеолитной структуры происходит за счет оптимального соотношения в 14 % -ном цеолитсодержащем композите взаимодействующих на стадии термической обработки фаз кальцита, смешанослойного глинистого минерала и гипса, с аммонийными группами, вводимыми в состав катализатора на стадии совместного ионного обмена, в результате чего образуется сколецит. Установлено, что при модифицировании катализатора совместным ионным обменом степень замещения катионов натрия цеолитной структуры на ионы лантана не уменьшается, в то время как степень обмена на катионы аммония существенно возрастает. Это является причиной формирования цеолитной структуры и активных центров, имеющих более высокую кислотность по сравнению с композитами, активированными другими способами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Рогов В.А., Бургина Е.Б., Буднева А.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: selen@catalysis.nsk.su

Оксидный блочный катализатор окисления аммиака ИК-42-1 служит для замены части платиноидных сеток в реакторах окисления аммиака в производстве неконцентрированной азотной кислоты в качестве второй ступени в составе двухступенчатой каталитической системы. В данной работе проведено исследование причин изменения свойств данного катализатора после длительной эксплуатации (время пробега – 3450 часов).

Каталитическую активность образцов определяли в реакции окисления аммиака в реакторе проточного типа при атмосферном давлении при температуре 700 – 900 °С. Обнаружено, что активность катализаторов уменьшается незначительно (степень превращения аммиака при 900 °С для нового катализатора составляет 96.6 %, для отработанного - 90.6 %), тогда как селективность по NO резко падает (91.7 % и 27.1 %, соответственно).

Для характеристики состояния катализаторов использовали метод ИК-спектроскопии, в том числе адсорбированных молекул-тестов, рентгенофазовый анализ, химический анализ, ТПВ, БЭТ. В результате было установлено, что в ходе работы катализатора под воздействием реакционной среды происходит изменение состояния активного компонента на поверхности катализатора. По данным ТПВ и ИК-спектроскопии можно сказать, что на поверхности катализатора происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , что снижает селективность катализатора. Изменений фазового состава в объеме блоков не обнаружено.

Другой причиной дезактивации катализатора является адсорбция на поверхности оксидного блока металлов платиновой группы за счет механического и химического износа платиноидных сеток. По данным элементного анализа содержание платины составляет около 0.001%, палладия – 0.01%, родия – 0.3%. Присутствие металлов платиновой группы может способствовать более легкому восстановлению Fe_2O_3 на поверхности оксидного катализатора. С другой стороны, наличие на поверхности родия, являющегося катализатором окисления аммиака в молекулярный азот, может также приводить к уменьшению селективности катализатора по NO.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ
ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА НА ГАММА-ОКСИДЕ
АЛЮМИНИЯ**

Харлампили Х.Э., Бусыгин В.М.¹, Каралин Э.А., Батыршин Н.Н., Черкасова Е.И.

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*ОАО "Нижнекамскнефтехим", Нижнекамск*

E-mail: nikbat@kstu.ru

Промышленная дегидратация метилфенилкарбинола (МФК) в стирол проводится на гамма-оксиде алюминия в присутствии водяного пара в двухступенчатом адиабатическом реакторе; длительность одного цикла составляет 12 - 15 суток, после чего катализатор подвергается регенерации паровоздушной смесью при температуре 550 – 600 °С.

Исходя из того, что после регенерации активность катализатора полностью восстанавливается, наиболее вероятной причиной дезактивации является закоксовывание, которое связывают с частичной олигомеризацией стирола на сильных кислотных центрах гамма-оксида алюминия.

Согласно нашим исследованиям, в условиях промышленного процесса дезактивация катализатора обусловлена не стиролом, а ацетофеноном, содержащимся в сырье.

Эксперименты показали, что каталитическая дегидратация ацетофенона на гамма-оксиде алюминия приводит к образованию как мономолекулярных низкокипящих и конденсированных продуктов (бензол, алкилбензолы, стирол, альфа-метилстирол, бензойная кислота, производные антрацена и фенантрена) так и высокомолекулярных продуктов конденсации (смолы). Выход всех перечисленных продуктов симбатно изменяется с температурой. Установлено, что степень превращения ацетофенона зависит от концентрации сильных и средних кислотных апротонных центров и сильных основных центров гамма-оксида алюминия и не зависит от концентрации слабых кислотных и основных центров.

Вследствие того, что реакции ацетофенона и метилфенилкарбинола протекают на одних и те же центрах, оптимальное решение, позволяющее снизить реакционную способность ацетофенона в действующем промышленном процессе - снижение температуры реакции.

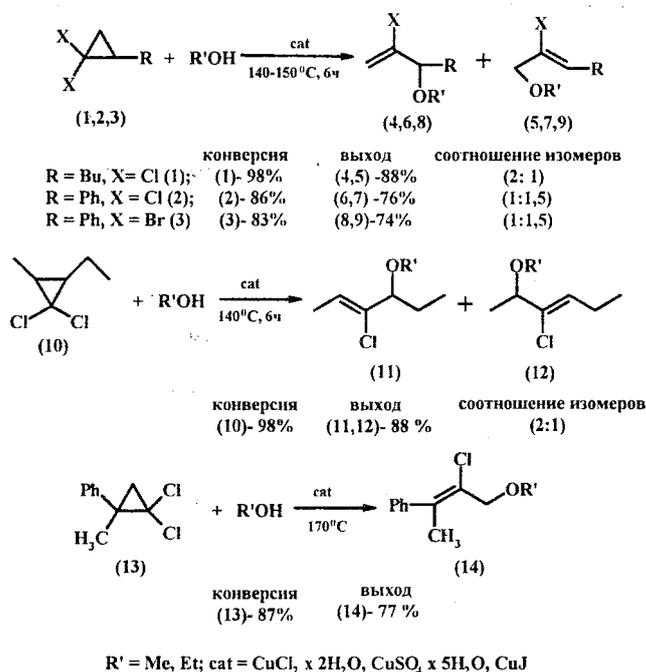
**СИНТЕЗ ГАЛОГЕНАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКОГОЛИЗОМ
ГЕМДИГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПАНОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ**

Хуснутдинов Р.И., Атнабаева А.М., Муслимов З.С.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

При взаимодействии гемдихлорциклопропана со спиртами под действием солей меди происходит раскрытие трёхуглеродного цикла и замещение галогена на алкоксигруппу с образованием галогеналлиловых эфиров. Соли меди, такие как CuBr_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuI используются в каталитических количествах (0,5 – 1,0%), а спирт – в шестикратном избытке.



Наибольшую каталитическую активность в исследованной реакции проявляет CuBr_2 . Оптимальный температурный режим зависит от природы заместителя (R) и составляет 140-170 °С. Алкоголиз дибромпроизводного (3) происходит с выделением HBr , и в конце реакции pH среды составляет 2, а для гемдихлорциклопропанов (1, 2, 10, 13) без выделения свободного HCl , так как в условиях реакции он полностью связывается избытком спирта с образованием хлоралкана ($\text{R}'\text{Cl}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологии РФ (Грант НШ 2189.2003.3).

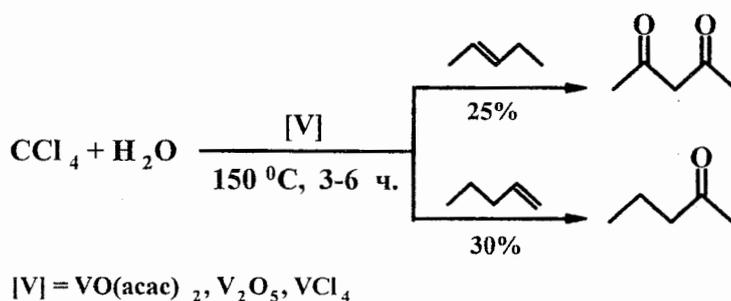
ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ

Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Лаврентьева Ю.Ю., Смирнов А.А., Джемилев У.М.

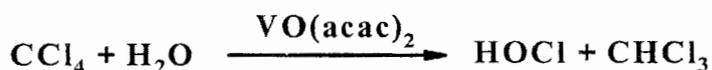
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Осуществлён синтез кетонов взаимодействием алкенов с четырёххлористым углеродом в присутствии воды под действием комплексов ванадия, наиболее активным из которых является $\text{VO}(\text{acac})_2$. В зависимости от строения алкена конечным продуктом реакции являются моно- и дикетоны, выходы которых составляют 25-30 %.



Методом йодометрического титрования в реакционной массе обнаруживается активный хлор, концентрация которого (~ 3,0 мг/мл) сохраняется в течение всего процесса, что даёт основания предположить образование гипохлористой кислоты HOCl из воды и CCl_4 под действием $\text{VO}(\text{acac})_2$.



Таким образом, окислителем в системе $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{VO}(\text{acac})_2$ является, по-видимому, гипохлористая кислота. С другой стороны, HOCl (как и H_2O) может присоединяться к кратной связи, чем можно объяснить образование дикетона из интернального олефина.

В отличие от дизамещённых алкенов, образующих дикетоны, α -олефины при взаимодействии с CCl_4 и H_2O образуют монокетоны.

Определены мольные соотношения реагентов и предпочтительные условия реакции: $[\text{VO}(\text{acac})_2]:[\text{олефин}]:[\text{CCl}_4]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:100:200:200$, 150 °C, 3-6 ч. (запаянная ампула или микроавтоклав).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологии РФ (Грант НИИ 2189.2003.3).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Чиркова О.А., Бакланова О.Н., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: chirkowaolg@mail.ru

В последние годы в зарубежной печати появилось значительное число публикаций, посвященных синтезу и изучению органо-неорганических нанокomпозитов. При этом отмечается, что эти материалы обладают повышенными физико-механическими и электроизоляционными свойствами. С другой стороны, интеркалирование органических молекул в межслоевое пространство монтмориллонита (ММТ) приводит к увеличению межплоскостного расстояния до 2- 3 нм, что расширяет возможности его использования в качестве носителя или сорбента.

В докладе приводятся результаты изучения структуры углерод-минеральных композитов (УМК), полученных методом интеркаляции мономеров в межслоевые галереи ММТ с их последующей полимеризацией и карбонизацией.

В качестве мономеров были использованы акриламид и стирол. Полимеризацию акриламида проводили в водной среде, а полимеризацию стирола – в толуоле. Перед полимеризацией стирола поверхность ММТ была обработана четвертичной аммонийной солью – алкилдиметилбензиламмоний хлоридом. Для удаления полимеров с внешней поверхности глинистых частиц образцы полученных композитов после полимеризации были многократно промыты в соответствующих растворителях.

Как показал рентгенофазовый анализ, проведенный для полимер – монтмориллонитовых образцов, межплоскостное расстояние d_{001} для системы полиакриламид (ПАА) - ММТ изменялось в зависимости от параметров полимеризации в пределах 1,5-1,9 нм, а для системы полистирол (ПС) - ММТ d_{001} составило 2,1-2,3 нм.

Прокалка полимер-монтмориллонитовых композитов в инертной среде, проводилась при 350 °С. При этом происходила карбонизация полимера, введенного в межплоскостное пространство монтмориллонита.

Для полученных углерод-минеральных композитов по стандартной методике проводился анализ удельной поверхности ($A_{\text{ВЕТ}}$). Анализировалась также удельная

поверхность ультрамикропор, при использовании в качестве адсорбтива CO_2 . Полученные результаты приведены в таблице.

Температура прокали, $^{\circ}\text{C}$	Интеркалированный полимер	Текстурные характеристики композитов	
		Удельная поверхность, $A_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность по CO_2 , $\text{м}^2/\text{г}$
350	ПС	23	109
350	ПАА	5	88

Как видно из таблицы, для полученных углерод-минеральных композитов фиксируются невысокие значения $A_{\text{ВЕТ}}$ (5-23 $\text{м}^2/\text{г}$). Уровень значений удельной поверхности, определяемой по сорбции CO_2 , обладающего меньшими по сравнению с азотом размерами молекул, превышает $A_{\text{ВЕТ}}$ в 5-17 раз. Таким образом, в соответствии с приведенными результатами, полученные углерод-минеральные композиты могут быть отнесены к ультрамикропористым материалам.

Дальнейшая проковка на воздухе при 450-550 $^{\circ}\text{C}$ ультрамикропористых углерод-минеральных композитов приводит к увеличению удельной поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$ до 69-115 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом удельная поверхность ультрамикропор возрастает до 113-193 $\text{м}^2/\text{г}$.

НОВЫЙ КЛАСС ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – АЛЮМАИНДЕНЫ И АЛЮМАИНДАНЫ

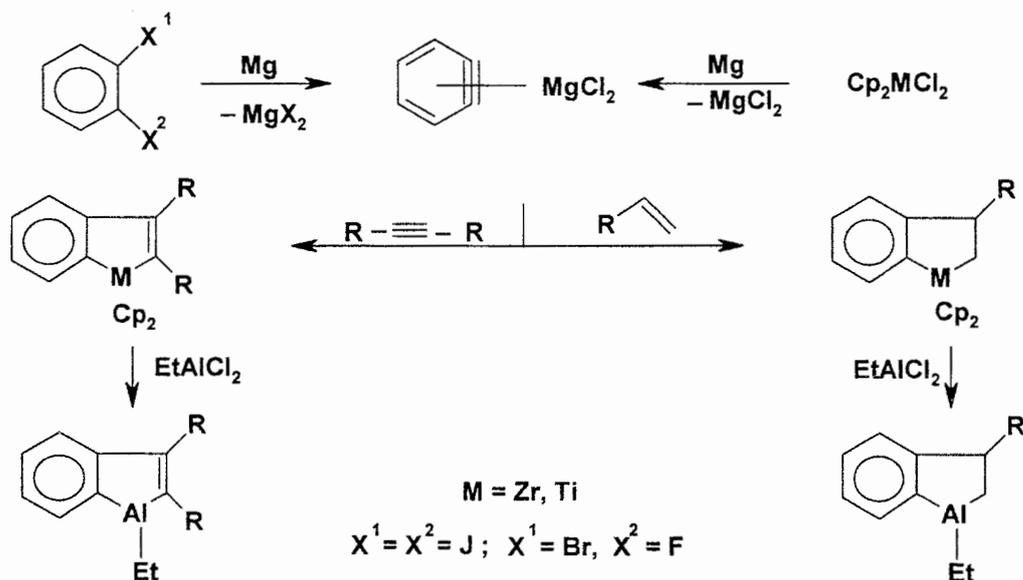
Шайкин Р.В., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Впервые синтезированы алюмаиндены и алюмаинданы циклоалюминированием ацетиленов и α -олефинов в присутствии Cp_2MCl_2 ($\text{Cp} = \eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$).

Установлено, что дегидробензол, генерируемый из *o*-дидодбензола или *o*-бромфторбензола под действием металлического Mg, реагирует с координационно-ненасыщенными “ Cp_2Zr ” или “ Cp_2Ti ” в присутствии α -олефина или 1,2-дизамещенного ацетилена с образованием, соответственно, производных циркона- или титанаинданов, которые в присутствии EtAlCl_2 и акцептора ионов хлора (металлический магний) переметаллируются, давая алюмаинданы или алюмаиндены.



Наряду с алюмаинденами и алюмаинданами в условиях реакции в качестве побочных продуктов наблюдается образование дифенилена и дифенила в количестве 10-35 %. Изучено влияние природы растворителя, исходных реагентов, температуры и продолжительности реакции на выход целевых продуктов. Методом динамического ЯМР ^{13}C найдены оптимальные условия, способствующие переметаллированию Zr и Ti-содержащих металлациклов в алюмаиндены и алюмаинданы с помощью EtAlCl_2 .

**ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРАТАЦИИ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА НА ВЕЛИЧИНУ
МЕЖРЕГЕНЕРАЦИОННОГО ПЕРИОДА**

Шмелев И.Г., Ламберов А.А.¹, Егорова С.Р., Евстыгин Д.А.¹

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*Казанский государственный университет, Казань*

E-mail: hummel78@yandex.ru

Каталитический процесс дегидратации α -фенилэтанола является одним из промышленных способов синтеза стирола. Реакция осуществляется в присутствии катализатора – активного оксида алюминия и протекает по кислотно-основному механизму. Активность катализатора в значительной степени определяется кислотно-основными свойствами активного оксида алюминия, а именно, распределением активных центров, их природой и концентрацией.

Существенным недостатком технологии является повышенное энергопотребление, обусловленное высокой (280-310 °С) температурой реакции и значительным расходом водяного пара на разбавление сырьевого потока (мольное соотношение МФК : H₂O = 1 : 10), а также на окислительную регенерацию катализатора. Энергетические затраты определяют около 30 % себестоимости стирола, поэтому одним из путей ее снижения является использование современных, более эффективных катализаторов дегидратации, способствующих увеличению межрегенерационного цикла работы.

ИК-спектроскопические исследования кислотно-основных свойств ряда образцов катализаторов позволили установить, что их активность в реакции дегидратации определяется высокой поверхностной концентрацией Льюисовских кислотных центров с теплотой адсорбции монооксида углерода $Q_{co}=33-35$ кДж/моль, обуславливающей максимальную потенциальную активность катализатора. Присутствующие в катализаторе сильные основные центры с $PA=900-910$ кДж/моль вызывают снижение активности катализатора. Наиболее кислые ($PA=1380$ кДж/моль) бренстедовские кислотные центры с $\nu_{OH}=3690$ см⁻¹ катализируют протекание вторичных реакций олигомеризации стирола.

СД-53

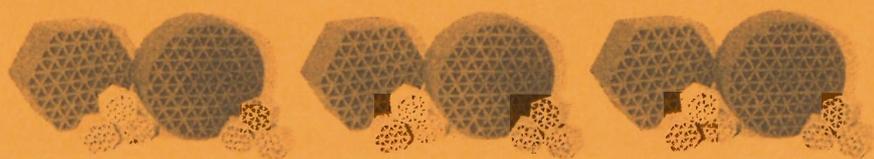
Наибольшее влияние на межрегенерационный период работы оказывают Льюисовские кислотные центры средней силы и сильные основные центры. Увеличение концентрации кислотных центров с теплотой адсорбции монооксида углерода $Q_{co}=33-35$ кДж/моль приводит к росту активности катализатора и меньшему снижению активности за 8 часов работы, в то время как высокая концентрация сильных основных центров приводит к быстрой дезактивации катализатора вследствие протекания побочных процессов, приводящих к образованию предшественников кокса.

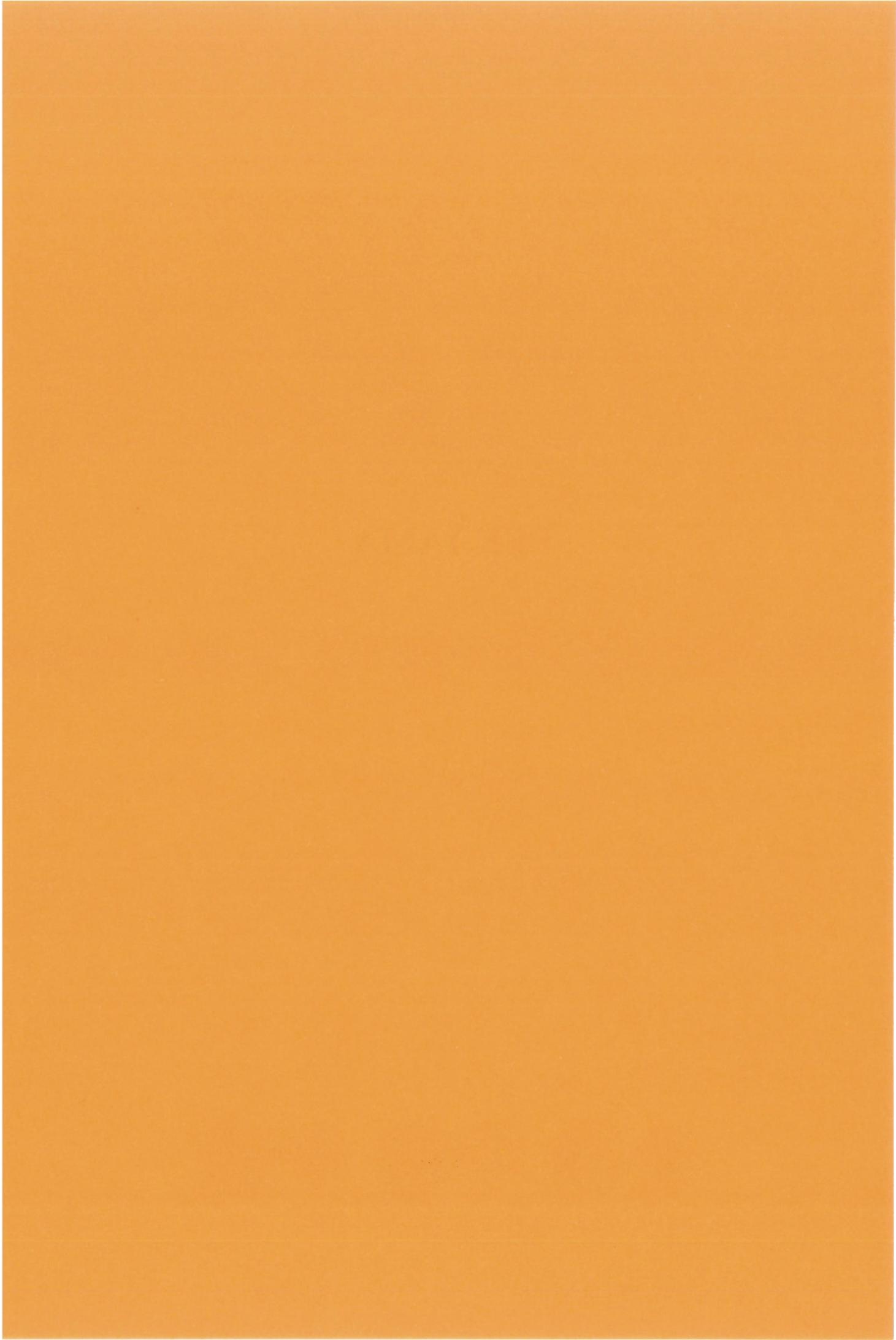
В таблице 1 показано, что у образцов Н3 и Н4, характеризующихся наименьшей концентрацией сильных основных центров активность за 8 часов работы практически не изменилась, что позволяет определить пути увеличения межрегенерационного периода работы.

Таблица 1. – Кислотно-основные свойства образцов АОА и снижение скорости образование стирола за 8 часов работы ($V_{об} = 5.4$ ч⁻¹, $T = 220^{\circ}C$)

Обра- зец	Типы центров								$\Delta W_{8час}$, мкмоль/г·с
	Льюисовские				Основные				
	$v(CO)$, см ⁻¹	Q_{co} , кДж/моль	Число центров		$v(CD)$, см ⁻¹	РА, кДж/моль	Число центров		
			мкмоль/г	мкмоль/м ²			мкмоль/г	мкмоль/м ²	
Н1	2240	59	0,55	0,002	2253 2220	810 910	517	2,27	1,00
	2203	40,5	32	0,14			280	1,23	
	2189	33,5	440	1,93			Σ 797	Σ 3,50	
	2177	27,5	160	0,70					
		Σ 633	Σ 2,78						
Н2	2239	58,5	0,45	0,002	2254 2225	805 900	495	2,29	0,80
	2204	41	37	0,17			226	1,05	
	2190	34	612	2,83			Σ 721	Σ 3,34	
	2177	27,5	188	0,87					
		Σ 838	Σ 3,88						
Н3	2201	39,5	12	0,04	2250 2223 2197	820 905 932	370	1,30	0,00
	2187	32,5	307	1,08			122	0,43	
	2175	27,5	170	0,60			56	0,20	
			Σ 489	Σ 1,72			Σ 548	1,93	
Н4	2207	42,5	2,3	0,01	2250 2225 2199	820 900 930	340	1,22	0,04
	2200	39	3,2	0,01			135	0,48	
	2189	33,5	292	1,05			57	0,20	
	2174	26	107	0,38			Σ 532	1,91	
		Σ 404,5	Σ 1,45						
Н5	2202	40	17	0,05	2250 2233 2199	820 900 931	190	0,57	1,83
	2188	33	387	1,17			409	1,24	
	2177	27,5	67	0,20			127	0,38	
			Σ 471	Σ 1,42			Σ 726	2,19	

РЕКЛАМА







ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН

**крупнейший в России научно-исследовательский центр
в области катализа**

Основные направления деятельности Института в области фундаментальных основ катализа

- физико-химические закономерности катализа
- молекулярный дизайн веществ и материалов
- теоретические основы осуществления каталитических процессов.

Основные направления деятельности Института в области прикладного катализа

- разработка новых поколений высокоэффективных катализаторов для базовых отраслей химической промышленности
- разработка катализаторов и технологии синтеза полимерных материалов и сложных химических продуктов с заданными свойствами
- создание принципиально новых сорбентов, носителей, композиционных материалов для новых и нетрадиционных областей применения, в том числе для водородной энергетики
- создание новых катализаторов и технологий переработки нефти, природного газа и газового конденсата в ценные химические продукты
- создание катализаторов и каталитических технологий, предотвращающих загрязнение окружающей среды
- разработка каталитических технологий переработки природного и растительного сырья, синтеза лекарственных препаратов и витаминов
- производство опытных партий новых катализаторов для различных областей применения

Институт катализа предлагает потенциальным потребителям технологии производства новых катализаторов и технологические материалы по созданию промышленных установок для современных каталитических процессов.



630090, Россия, Новосибирск
просп. Акад. Лаврентьева, 5

Тел.: (3832) 34 32 69; факс: (3832) 34 30 56
E-mail: bic@catalysis.ru; <http://catalysis.ru>

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОДОВ Сибирского отделения РАН



Разработки

- Катализаторы крекинга и риформинга выше мирового уровня и меньшей стоимости
- Селективные сорбенты воды широкого назначения для грубой и тонкой осушки:
 - воздуха, водорода, инертных и углеводородных газов
 - жидкостей: сжиженных газов, бензиновых фракций, масел, продуктов пиролиза
 - агрессивных сред
- Высокостабильный катализатор промышленной экологии для обезвреживания выбросов, содержащих органические соединения
- Электропроводный технический углерод для кабельной промышленности и химических источников тока
- Пористые углерод-углеродные композиционные материалы для адсорбции и катализа.

Исследования

- Конструирование каталитических систем процессов нефтепереработки, нефтехимии, промышленной экологии
- Фундаментальные разработки научных основ приготовления катализаторов
- Новые подходы к созданию каталитических композиций кислотно-основного и бифункционального действия для процессов крекинга, алкилирования, изомеризации
- Новые методы комплексной переработки сапропеля в ценные биологически активные препараты, химические продукты и адсорбенты
- Конструкционные синтетические углеродные материалы (дисперсные, волокнистые, ламеллярные, глобулярные) для создания композиционных материалов нового поколения
- Углерод-углеродные материалы: адсорбенты, носители для катализаторов, гемо-, энтеро- и зоосорбенты, сорбенты для очистки газовых и жидких сред, почв.



Адсорбционный прибор ASAP-2020M, "Micromeritics"

Сервис

- Подбор, изготовление и поставка селективных сорбентов воды для нужд и условий заказчика
- Подбор, изготовление и поставка углеродных материалов широкого назначения: электропроводный технический углерод, сибунит, карбостил, агросорб, техносорб
- Изготовление и поставка пористых углерод-углеродных материалов медицинского назначения: гемосорбенты, энтеросорбенты, зоосорбенты
- Рекомендации по выбору эффективных катализаторов крекинга и риформинга



Термический анализатор DTG-60, «Shimadzu»



Технологический стенд активации и регенерации катализаторов риформинга-биформинга

- Научно-техническое сопровождение и оказание технической помощи в эксплуатации новых катализаторов
- Научно-техническое сопровождение и оказание технической помощи в эксплуатации производств технического углерода
- Аналитические исследования и оптимизация каталитических процессов
- Детальное охарактеризование твердых веществ: сорбентов, катализаторов, строительных материалов, идентификация неизвестных веществ. Выдача научных и технических заключений.

644040, Россия, г.Омск,
ул.Нефтезаводская, 54
Тел.: (3812) 67 04 50, 67 26 16
Факс: (3812) 64 61 56
E-mail: val@incat.okno.ru



Катализаторы риформинга серии ПР

Области применения

Катализаторы ПР-51, ПР-51/04, ПР-71 могут быть использованы для производства высокооктановых компонентов автомобильных топлив (ОЧ= 98 -100 ИМ) и ароматических углеводородов на всех типах установок риформинга со стационарным слоем катализатора.

Катализаторы ПР-51, ПР-51/04, ПР-71 выпускаются в промышленном масштабе и эксплуатируются на нефтеперерабатывающих предприятиях России.

Технические характеристики

Наименование показателей	ПР-51	ПР-51/04	ПР-71
Массовая доля платины, %	0,25	0,25	0,23
Массовая доля рения, %	0,30	0,30	0,35
Массовая доля промотора, %	–	0,25	0,30
Насыпная плотность, г/см ³	0,67	0,63	0,66
Диаметр экструдата, мм	1,6	1,6	1,6

Преимущества по сравнению с аналогами

Высокая серо-, коксо- и влагуостойчивость катализаторов обеспечивают длительный ресурс эксплуатации.

Катализаторы серии ПР

! октановое число риформата (ИМ)	98 – 100
! выход стабильного риформата	85 – 87
! выход водорода	2,5 – 2,9
! межрегенерационный период	до 2-х лет
! срок эксплуатации	до 7 лет



СОСТАВ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗАЩИЩЕНЫ
ПАТЕНТАМИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Продажа пакета лицензий на производство и эксплуатацию катализатора.



Микросферические катализаторы крекинга

Области применения

Марка КМЦ-97 – для переработки смесового сырья, в том числе продуктов вторичного происхождения, с целью получения максимального выхода светлых нефтепродуктов.

Марка КМЦ-99 – для переработки утяжеленного вакуумного газойля с концом кипения 540 – 580 °С и получения максимального выхода бензина.

Марка ЛЮКС – для переработки утяжеленного вакуумного газойля с концом кипения 540 – 580 °С и получения максимального выхода бензина с повышенным октановым числом.

16 - 17 % бензина России производится на катализаторах серии КМЦ, выпускаемых на ОАО «СИБНЕФТЬ - ОМСКИЙ НПЗ».

Технические характеристики катализаторов

(Данные промышленной эксплуатации)

Наименование показателей	КМЦ-97	КМЦ-99	ЛЮКС
Выход бензина, %, не менее	52,0	55,0	56,0
Выход светлых, %, не менее	71,0	70,0	69,0
Октановое число бензина (МОЧ)	80,5	80,5	82,0
Выход кокса, %	4,6	4,4	4,4
Расход катализатора, кг/т сырья	0,5	0,4	0,3

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРИИ КМЦ ЗАЩИЩЕН
ПАТЕНТОМ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Продажа лицензий на производство и эксплуатацию катализаторов.





Углеродный носитель для катализаторов СИБУНИТ

СИБУНИТ - *углеродный носитель для катализаторов*

СИБУНИТ - это гранулы пористого углерода, получаемого из углеводородного сырья. Пористая структура и адсорбционные свойства СИБУНИТА обеспечиваются в широких пределах.

Особенности СИБУНИТА по сравнению с традиционными углеродными носителями:

Пористая структура. Преимущественный размер пор составляет 40-2000 Å. СИБУНИТ имеет малый объем микропор и развитую поверхность пор размером 20-200 Å, на которой протекают процессы адсорбции и катализа. Эти поры непосредственно соединены с более крупными порами размером 200-2000 Å, обеспечивающими транспорт адсорбируемых молекул и продуктов реакции.

Высокая механическая прочность. Достигается благодаря наличию прочного каркаса и стенок транспортных пор, образованных из протяженных ориентированных слоев графитоподобного углерода.

Термостабильность. СИБУНИТ сохраняет пористую структуру в инертной атмосфере до 1000- 1500 °С.

Устойчивость к возгоранию. СИБУНИТ значительно более устойчив к возгоранию, чем обычные активные угли.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИБУНИТА

1. Внешний вид - порошок или гранулы округлой формы диаметром, мм	2,0 - 3,2
2. Насыпная плотность, г/см	0,4 - 0,7
3. Прочность на раздавливание, кг/см ²	100 - 500
4. Прочность на истирание, %/мин	0,3 - 0,1
5. Удельная поверхность по адсорбции аргона, м ² /г	350 - 550
6. Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	200 - 400
7. Удельная поверхность по адсорбции СТАВ, м ² /г	50 - 200
8. Зольность. %, не более	0,5

ПРИМЕНЕНИЕ СИБУНИТА В КАТАЛИЗЕ

Эффективность действия катализаторов, нанесенных на СИБУНИТ, достигается благодаря регулируемой мезопористой структуре носителя.

Катализаторы на СИБУНИТЕ обладают повышенной активностью и избирательностью, имеют повышенный срок службы и легко выделяются из процесса.

Промышленные процессы, в которых используются катализаторы на СИБУНИТЕ

Суспензионные жидкофазные процессы	Гидрирование нитросоединений
Процессы с неподвижным слоем	Диспропорционирование канифоли Декарбонилирование фурфурола Синтез фосгена

Сорбент для осушки водородсодержащего газа

Назначение

Осушка циркулирующего водородсодержащего газа в процессах каталитического риформинга бензиновых фракций и изомеризации алкановых углеводородов.

Сорбент может быть использован в штатных адсорберах установок риформинга и изомеризации вместо цеолитных материалов.



Основные преимущества сорбента

- ! существенно превосходит цеолиты по влагоемкости (до 40 % мас.) в условиях повышенной влажности циркулирующего газа, характерных для пускового периода установок риформинга;
- ! высокая селективность поглощения паров воды, исключая конкурентную сорбцию с другими полярными микрокомпонентами;
- ! сохраняет высокую механическую прочность (не менее 0,5 кг/мм²) в условиях действия кислых газов (хлороводорода, сероводорода, диоксида углерода);
- ! низкая температура полной регенерации (150-170°C)

Экономический эффект

В результате применения сорбента обеспечивается сокращение продолжительности пускового периода установок риформинга в 1,5-2 раза, сопровождающееся дополнительной экономией тепловых и сырьевых ресурсов, а также увеличением количества получаемого риформат-бензина.

Степень освоения

Апробирована технология производства сорбента на опытно-промышленной базе Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

Проведены испытания сорбента в пилотном масштабе.

Коммерческие предложения

Поставка готовых партий сорбента.

Продажа лицензии на производство и технологию эксплуатации осушителя.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД П 267-Э, П268-Э, П366-Э, П 367-Э

Электропроводные марки технического углерода применяются в качестве компонентов активных масс химических источников тока и наполнителей электропроводящих полимерных композиций.

Электропроводный технический углерод получают печным способом из жидкого углеводородного сырья.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

	П-366-Э	П367-Э	П267-Э	П268-Э
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	110-130	105-125	140-160	140-160
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	170-190	170-190	210-250	210-250
Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г	120-130	130-150	160-180	170-210
Удельное объёмное электросопротивление технического углерода (плотность 0,5 г/см ³), Ом м	610 ⁻³	2,510 ⁻³	2·10 ⁻³	1,71 0 ⁻³
Удельное объёмное электросопротивление резин, Ом м	10 ⁴ - 10 ⁶	10 ⁴ -10 ⁶	0,2	0,2

ТЕРМОКС277-ХИТ

Массовая доля углерода	99,25 %
Насыпная плотность (ASTM Д 1513)	180±20кг/м ³
Адсорбционное число	20±2см/5г
Массовая доля веществ, растворённых в ацетоне, не более	0,1 %
Удельное объёмное электросопротивление	

ПРЕИМУЩЕСТВА

- ! Замена дорогостоящего ацетиленового технического углерода
- ! Улучшение санитарно- гигиенических условий использования технического углерода
- ! Улучшение технологических и электрических свойств композиций

УРОВЕНЬ РАЗРАБОТКИ

Организовано опытно-промышленное производство мощностью 1000 т/год. Технический углерод поставляется на предприятия резинотехнической, кабельной и электротехнической промышленности России и стран СНГ (ОАО "Донбасскабель" г. Донецк, ОАО "Средазкабель" г. Ташкент, ОАО "Резинотехника" г. Екатеринбург, ОАО "Литийэлемент" г. Саратов и др.)

Технология получения электропроводных марок технического углерода защищена патентами Российской Федерации

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

- ! Поставка партий электропроводного технического углерода
- ! Организация совместного производства



ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Область применения высококремнеземных цеолитов

- г Бицеолитные катализаторы крекинга, увеличивающие октановое число бензина крекинга на 2 – 3 пункта, повышающие выход сырья для производства бензина-алкилата и полипропилена
- г Катализатор для БИМТ – перспективной технологии одностадийного одновременного получения высокооктанового бензина, зимнего дизельного топлива и пропан - бутановой фракции
- г Катализаторы нефтехимических процессов



Потребность в высококремнеземных цеолитах:
100 – 200 т/год (на 2005 г. – 2007 г.).
Цена цеолитов – от 8 до 25 долл./кг,
в зависимости от области применения.

Высококремнеземные цеолиты производятся на ОАО "НЗХК" (г. Новосибирск) по лицензии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Мощность производства – 60-80 т/год.

Предлагается

Расширение и модернизация существующего опытного производства цеолитов и катализаторов на их основе.

Срок окупаемости инвестиций – 1,5-2 года.



ОАО "НЗХК", г. Новосибирск



Неплатиновый блочный катализатор в производстве азотной кислоты

В настоящее время в 19 агрегатах УКЛ-7 используется каталитическая система, включающая катализатор ИК-42-1 (ОАО «АКРОН», г. Великий Новгород; ОАО «АЗОТ», г. Березники; ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат»; ОАО «Череповецкий АЗОТ»; ОАО «Невинномысский АЗОТ», ОАО «Минудобрения», г. Мелеуз; «ТАТАЗОТ», г. Менделеевск).

Оксидный катализатор сотовой структуры ИК-42-1 не содержит в своем составе драгоценные металлы.

Применение нового катализатора не требует реконструкции реакторов и позволяет:

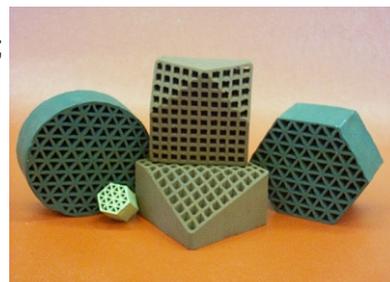
уменьшить исходную массу платиноидных сеток на 25-40 %;

сократить безвозвратные потери платиноидов на 15-25 %;

увеличить время работы платиноидных сеток с сохранением высокой степени конверсии аммиака в оксид азота (II);

обеспечить равномерное распределение газового потока по поверхности слоя катализатора в реакторе;

предотвратить попадание аммиака в нитрозный газ



Технико-экономические показатели для агрегата УКЛ-7

Наименование показателей	Одноступенчатое окисление NH ₃	Двухступенчатое окисление NH ₃
Вес пакета платиноидных сеток, г	24000	16000 - 18000
Вложения платины, г/т мгн HNO ₃	0,61	0,28 - 0,31
Количество катализатора ИК-42-1, л	-	100 - 120
Безвозвратные потери платиноидов, г/т мгн HNO ₃	0,150	0,104 - 0,128
Перепад давления на катализаторе, Па (мм вод.ст.)	600 (60)	650 (65)
Срок службы пакета платиноидных сеток, ч	2800 - 3000	до 4000

РАЗРАБОТКА ЗАЩИЩЕНА ПАТЕНТАМИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Поставка катализатора.

Обеспечение технического сопровождения катализатора.

Производство сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

Нанесенный титанмагниевый катализатор ИКТ-8-20, созданный для производства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), характеризуется контролируемой морфологией и оптимальным химическим составом. Высокоэкономичная технологическая схема производства СВМПЭ исключает стадию отмывки полимера.

Характеристики катализатора

Средний размер частиц в области 4-8 мкм
Узкое распределение частиц по размерам
Выход полимера более 350 кг /г Ti

Характеристики полимера

Молекулярная масса полимера в области $1 \times 10^6 \div 6 \times 10^6$
Средний размер частиц в области 50–180 мкм
Узкое распределение частиц по размерам (SPAN <1.0)
Высокая насыпная плотность порошка (0,38–0,50 г/см³)
Зольность по титану не более 3 ppm
Общая зольность не более 150 ppm

Область применения полимера

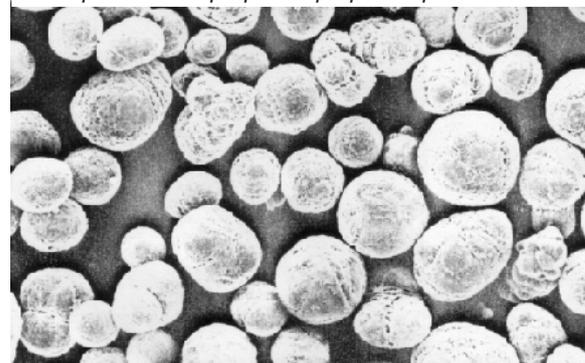
СВМПЭ применяют для изделий специального назначения с повышенной механической (особенно ударной) прочностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения и высокой стойкостью в агрессивных средах:

- ! листы для футеровки кузовов автомобилей,
- ! оборудование для оборонной и металлургической промышленности,
- ! детали химического оборудования, аккумуляторов, внутреннего протезирования,
- ! высокопрочное волокно для бронезилетов, парашютных строп и др.

КАТАЛИЗАТОР ИКТ-8-20 И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
ЗАЩИЩЕНЫ
ПАТЕНТОМ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.

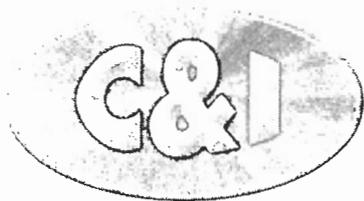
В России создано опытно-промышленное
производство СВМПЭ
с использованием катализатора ИКТ-8-20.

Электронная микрофотография порошка СВМПЭ



КОММЕРЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Продажа порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена.
Организация совместного производства СВМПЭ.



КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

Научно-технический журнал

Основан в 2001 г. Выходит 6 раз в год.

Журнал знакомит читателей с новыми результатами научно-исследовательских работ отраслевых и академических институтов, научных и промышленных центров, вузов России и СНГ в области прикладного катализа. Обобщая опыт по разработке, производству и эксплуатации катализаторов и адсорбентов, каталитических процессов и реакторов для различных отраслей промышленности, биотехнологии, охраны окружающей среды, журнал содействует контакту и обмену опытом производителя, потребителя и исследователя, науки и промышленности.

Специальный раздел «Отечественные катализаторы. Производители» публикует информацию об основных промышленных катализаторах, предназначенных для использования в азотной промышленности, нефтехимии, процессах нефтепереработки.

Журнал адресован научным работникам, исследователям, технологам, проектировщикам, производителям и потребителям катализаторов в различных отраслях промышленности, а также преподавателям вузов, студентам и аспирантам.

Журнал освещает последние достижения мировой науки в области гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа; итоги конференций, семинаров; патенты по каталитическим процессам; информирует читателей о защищенных диссертациях. Он вошел в перечень периодических научных и научно-технических изданий, рекомендованных ВАКом для публикации материалов диссертационных работ.

Издателем журнала является ЗАО «КАЛВИС». Соиздатели журнала: ООО «АЛВИГО-М»; ИК СО РАН; ОАО «ГИАП»

Главный редактор журнала – академик В.Н. Пармон, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Председатель Редакционного совета – В.Д. Кальнер, генеральный директор ЗАО «КАЛВИС», д.т.н., профессор. Шеф-редактор и зам. Председателя Редакционного совета – к.х.н. Р.В. Чеснокова

Подписка осуществляется агентствами «Роспечать» (индекс 80677), АПР (объединенный каталог АПР, том 1, индекс 40958) и редакцией журнала

Адрес редакции: МИСиС. Издательство «КАЛВИС», редакция журнала «Катализ в промышленности», Ленинский пр-т, д. 4Г, 119049, ГСП-1, г. Москва, В-49

Тел./факс: (095) 955 0029
E-mail: ctls@online.ru
Интернет: ind.catalysis.nsk.su

СПИСКИ АДРЕСОВ УЧАСТНИКОВ

Borbath Irina

Institute of Chemistry, Chemical Research Center,
Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszeri ut 59-67
1025 Budapest

Hungary

Тел.: 36-1-325-7900/472
Факс: 36-1-325-7554
E-mail: borbath@chemres.hu

Malyschew Alexander A. Rappert Thomas

Inorganic Speciality Chemicals
SASOL Germany GmbH
Anckelmannplz, 1
D-20537 Hamburg

Germany

Тел.: +49 (0) 40 636841244
Факс: +49 (0) 40 63684 3626
URL: <http://www.sasol.com>
E-mail: alexander.malyschew@de.sasol.com

Ostrovskii Nikolai M.

AD Hemijska Industrija – HIPOL
Industrijska zona bb
25250 Odzaci

Jugoslavija

Тел.: 381 25 743 221
Факс: 381 25 743 191
E-mail: ostrovski@hipol.com

Абад-заде Хагигат Идрис кызы

Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана
ул. Н. Рафиева, 30
AZ1025 Баку

Азербайджан

Тел.: +99412 902476
Факс: +99412 903520
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

Абзалилова Лия Рашитовна

Институт нефтехимии катализа АН РБ и УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа

Россия, Башкортостан

E-mail: changer@mail.ru

Абрамова Анна Всеволодовна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
117912 Москва

Россия

Тел.: (095) 9554197
Факс: (095) 9544798
E-mail: abramova@ips.ac.ru

Алиев Рамиз Рзаевич

ОАО "ВНИИ НП"
ул. Авиамоторная, 6
111116 Москва

Россия

Тел.: (095) 361-26-80
Факс: (095) 361-26-80
E-mail: rra21@rol.ru

Алиев Хабибулло Маматвалиевич

Ферганский нефтеперерабатывающий завод
ул. Юсупова, 240
712024 Фергана

Узбекистан

Тел.: (3732) 27-53-17
E-mail: Khabaliev@rambler.ru, refinery@vodiy.uz

Алимарданов Хафиз Муталлимов

ИХП НАН Азербайджана
просп. Г. Джавида, 29
370143 Баку

Азербайджан

E-mail: shabanovacm@aznet.org

Антоненко Константин Петрович

ОАО "Сибнефть - Омский НПЗ"
просп. Губкина, 1
644040 Омск

Россия

Тел.: (3812) 69 06 01
E-mail: M_kat_z2@siboil.ru

Аптикашева Альфия Геннадьевна

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань

Россия Татарстан

Тел.: (8432) 31 53 46
Факс: (8432) 31 53 46
E-mail: alfina@ngs.ru

Асламова Вера Сергеевна

Ангарская государственная техническая академия
ул. Чайковского, 60
665835 Ангарск

Россия

Тел.: (395-18)7-89-15
Факс: (395-18)7-18-32
E-mail: pm@anti.irmail.ru

Бабкин Михаил Васильевич

Филиал АО "Мосэнерго"
а/я 111
391160 Новомичуринск

Россия

Тел.: (09141) 4-12 -83
Факс: (09141)4-12-93
E-mail: gres24@rosmail.ru

Баженов Юрий Петрович
ЗАО "Каучук"
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 29-40-82
Факс: (3473) 20-74-58
E-mail: ildar@kautschuk.ru

Байрамов Рамиз Касимович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, 9
125047 Москва
Россия
Тел.: (095) 978-7873
Факс: (095) 978-8600
E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

Балаев Александр Всеволодович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: 313544
Факс: (3472) 312750
E-mail: irekmars@mail.ru

Бальжинмаев Баир Сыдыпович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 47 70
Факс: (3832) 34 37 66
E-mail: balzh@catalysis.nsk.su

Барбашин Яков Евгеньевич
Институт химии нефти СО РАН
просп. Академический, 3
634021 Томск
Россия
Тел.: (3822-) 492-491
Факс: (3822-) 491-457
E-Mail: dmps@ipc.tsc.ru

Барбашова Полина Сергеевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644009 Омск
Россия
Тел.: (3812) 672216
Факс: (3812) 646156
E-mail: barbashova@mail.ru

Басова Ирина Алексеевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 03 14
E-mail: bia@incat.okno.ru

Бахтадзе Виталий Шалвович
Институт неорганической химии и электрохимии
им. Р.И.Агладзе АН Грузии
ул. Миндели, 11
0186 Тбилиси
Грузия
Тел.: 99532-329165
Факс: 99532-329164
E-mail: tmars@geo.net.ge, japelch@geo.net.ge

Белый Александр Сергеевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (381-2)-662365
Факс: (381-2)-646156
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Биккулов Рустем Ядгарович
Казанский государственный технологический
университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань
Россия Татарстан
Тел.: 8432 31 53 46
Факс: 8432 31 53 46
E-mail: kazan@ngs.ru

Близнак Ольга Николаевна
Национальный технический университет "Харьковский
политехнический институт"
Фрунзе, 21
61002 Харьков
Украина
Тел.: (0572) 47 34 83
E-mail: dnm@kri.kharkov.ua

Богдан Виктор Игнатьевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 135-64-26
E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

Булгаков Рамиль Галифович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312750
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Буянов Роман Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 27 57
Факс: (3832) 343056
E-mail: buyanov@catalysis.nsk.su

Ванчурин Виктор Илларионович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва
Россия
Тел.: (095) 978-90-63
Факс: (095) 200-42-04
E-mail: vanch@muctr.edu.ru

Васильева Виктория Сергеевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 04 11
E-mail: avix2001@mail.ru

Водянкина Ольга Владимировна
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
Россия
Тел.: (3822) 426312
Факс: (3822) 426195
E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Ворошина Ольга Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 397315
Факс: (3832) 343056
E-mail: Voroshina@yandex.ru

Газимзянов Наиль Равилевич
ООО "АЛВИГО-М"
ш. Энтузиастов, 38
111123 Москва
Россия
Тел.: (095) 232-14-65
Факс: (095) 232-14-65
E-mail: N_Gazim@mail.ru

Галиева Фания Ахметовна
ЗАО "Каучук"
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 29-45 78
Факс: (3473) 20 74 58
E-mail: kauchuk@str.bashnet.ru, mail@kauchuk.ru

Галушин Сергей Анатольевич
Томский политехнический университет,
ул. Ленина, 30
634034 Томск
Россия
Тел.: (382 2) 56 34 43
Факс: (382 2) 56 34 35
E-mail: bird@tpu.ru

Галяутдинова Регина Римовна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

Гартман Владимир Леонидович
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 51027
Факс: (08762) 34364
E-mail: vhart@yandex.ru

Гильмутдинов Амир Тимирьянович
Стерлитамакский филиал Уфимского государственного
нефтяного технического университета
просп. Октября, 2
3473 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 24-25-90
E-mail: fanij@sfugntu.bashnet.ru

Голосман Евгений Зиновьевич
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 7 15 41
Факс: (08762) 3 43 64
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Голуб Неля Петровна
Ужгородский национальный университет
ул. Подгорная, 46
88001 Ужгород
Украина
Тел.: 03122 3 03 59
Факс: 03122 3 50 91
E-mail: igblat@mail.ru, golubneli@yandex.ru

Горбатенко Юлия Анатольевна
Уральский государственный лесотехнический
университет
Сибирский тракт, 37
620100 Екатеринбург
Россия
Тел.: (343 2) 62 96 50
Факс: (343 2) 24 03 37
E-mail: biosphera@usfea.ru

Гордеева Лариса Геннадьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 344573
Факс: (3832) 344573
E-mail: gordeeva@catalysis.nsk.su

Горденко Владимир Иванович
ОАО "Сибнефть - Омский НПЗ"
просп. Губкина, 1
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 69 06 01
E-mail: M_kat_z2@siboil.ru

Грачёва Елена Николаевна
ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 2-21-14
Факс: (08762) 343 64
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Григорьева Нелля Геннадьевна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

Гурьевских Сергей Юрьевич
ОАО "Сибнефть - Омский НПЗ"
просп. Губкина, 1
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 69 06 01
E-mail: M_kat_z2@siboil.ru

Дергачев Александр Александрович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
119991 Москва
Россия
Тел.: (095)-1377098
Факс: (095) 135 53 03
E-mail: albert@ioc.ac.ru

Джемилев Усеин Меметович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 УФА
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312792
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Доронин Владимир Павлович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (381-2) -662365
Факс: (381-2) 646156
E-mail: doronin@incat.okno.ru

Дроздов Владимир Анисимович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 662216
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Дударев Сергей Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34-48-27
Факс: (3832) 34-30-56
E-mail: atok@catalysis.nsk.su

Дуплякин Валерий Кузьмич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (383 2) 66 33 32
Факс: (383 2) 64 61 56
E-mail: dvk@incat.okno.ru

Евстыгин Дмитрий Александрович
Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань
Россия Татарстан
Тел.: (8432) 31 53 46
Факс: (8432) 31 53 46
E-mail: devstyagin@rambler.ru

Егиазаров Ю.Г.
Государственное научное учреждение
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск
Беларусь
Тел.: 8-37517-284-20-45
Факс: 8-37517-284-16-79
E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by

Ёлшин Анатолий Иванович
ОАО "Ангарская нефтехимическая компания"
а/я 65,
665830 Ангарск, Иркутская обл.
Россия
Тел.: (3951) 57-73-29; 57-70-41
Факс: (3951) 57-65-85
E-mail: of02@anhk.yukos.ru

Емельянова Валентина Степановна
ДГП НИИ Новых химических технологий и
материалов при КазНУ им. Аль-Фараби
Карасай-батыра, 95а
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 926393
Факс: (3272) 675906
E-mail: scream@nursat.kz

Ерицян Володя Карапетович
НИИ "Пластполимер"
Аршакуняц, 127
375007 Ереван
Армения
Тел.: 3741 48 80 90
E-mail: vladis@netsys.am

Ефремов Василий Николаевич
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 2-22-08
Факс: (08762) 7 34 61
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Жаворонкова Ксения Николаевна
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, 9
125047 Москва
Россия
Тел.: (095) 496-69-38
Факс: (095) 490-75-23
E-mail: lija7@cityline.ru

Жаров Константин Геннадьевич
ОАО "Западно-Сибирский металлургический
комбинат"
Космическое шоссе, 16
654043 Новокузнецк
Россия
Тел.: (3843) 59-43-03
E-mail: gorodeckiy@yandex.ru

Завьялова Ульяна Федоровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 955-28-12
E-mail: y_zavyalova@mailgate.ru

Захарченко Николай Иванович
Национальный аэрокосмический институт
им. Н.Е. Жуковского
ул. Чкалова, 17
61070 Харьков
Украина
Тел.: +380577074706
E-mail: a.gorovoy@d4.khai.edu

Зеленин Виктор Иванович
Уральский государственный университет-УПИ
ул. Мира, 19
620002 Екатеринбург
Россия
Тел.: (3432) 754-830
Факс: (3432) 468-902
E-mail: vizel@isnet.ru, rych@dpt.ustu.ru

Зелинский Станислав Николаевич
Иркутский государственный университет
просп. К. Маркса, 1
664003 Иркутск
Россия
E-mail: 358541@mail.ru

Золотарский Илья Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 44 91
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: zol@catalysis.nsk.su

Ибрагимов Асхат Габдрахманович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312750
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Ибрашева Райхан Хасеновна
Казахский национальный университет
им. Аль-Фараби
Карасай-батыра, 95а
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 926393
Факс: (3272) 675906
E-mail: r_ibrasheva@mail.ru

Иванова Александра Степановна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 62
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: iva@catalysis.nsk.su

Ильинич Галина Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383-2) 34 36 79
E-mail: ig@catalysis.nsk.su

Исупова Любовь Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 343763
Факс: (3832) 343056
E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

Калинкин Петр Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 341746
E-mail: kalinka@ngs.ru

Калинченко Федор Владимирович
ООО Научно-производственная компания
"Алвиго-КС"
ул. Пивоварова, 5
93403 Северодонецк
Украина
Тел.: +(3806452) 92709
Факс: +(3806452) 93628
E-mail: kalin@alvigo.lg.ua

Караева Аида Разимовна
Московская государственная академия
тонкой химической технологии
просп. Вернадского, 86
119571 Москва
Россия
Тел.: (095) 244-76-04
Факс: (095) 247-09-11
E-mail: karaevaar@mail.ru

Карташов Лев Матвеевич
ФГУП НИИ "Синтез" с КБ
ул. Угрешская, 2
115088 Москва
Россия
Тел.: (095) 748 87 06
Факс: (095) 9139243
E-mail: mflid@newmail.ru

Карымова Рашида Хафизовна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 26 16
Факс: (3812) 64 6156
E-mail: rashida@incat.okno.ru

Касьянова Лилия Зайнуловна
ЗАО "Каучук"
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 29-40-82
Факс: (3473) 20-74-58
E-mail: ildar@kautschuk.ru

Катаев Михаил Пантелеевич
Филиал АО "Мосэнерго"
а/я 111
391160 Новомичуринск
Россия
Тел.: (09141) 4-12 -83
Факс: (09141)4-12-93
E-mail: gres24@rosmail.ru

Кириченко Генриэтта Николаевна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312229
Факс: (3472) 312750
E-mail: sodel@anrb.ru

Кирьянов Дмитрий Иванович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 673334
Факс: (3812) 646156
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Князев Алексей Сергеевич
Институт химии нефти СО РАН
просп. Академический, 3
634021 Томск
Россия
Тел.: (3822) 41 30 38
E-Mail: kas854@mail.ru

Кольцов Николай Иванович
Чувашский госуниверситет
Московский просп., 15
428015 Чебоксары
Россия Чувашия
Тел.: (8352) 498792
Факс: (8352) 428090
E-mail: koltsov@chuvsu.ru

Комова Зоя Владимировна
ООО "АЛВИГО-М"
Шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва
Россия
Тел.: (095) 232 14 65
Факс: (095) 232 14 65
E-mail: catalin@online.ru

Коробочкин Валерий Васильевич
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30
634050 Томск
Россия
Тел.: (382) 2563590
Факс: (382) 2435
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Криворучко Олег Петрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 341222
Факс: (3832) 343056
E-mail: opkriv@catalysis.nsk.su

Круглова Мария Александровна
ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
Россия
Тел.: (08762) 2-21-14
Факс: (08762) 343 64
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

Кругляков Василий Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 333473
Факс: (3832) 343056
E-mail: krugl@catalysis.nsk.su

Крылов Игорь Олегович
Всероссийский научно-исследовательский институт Старомонетный пер., 31
119017 Москва
Россия
Тел.: (095) 950-33-35
Факс: (095) 951-69-40
E-mail: atcvims@aha.ru

Кряжов Андрей Николаевич
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30
634034 Томск
Россия
Тел.: 382 2 41 58 61
Факс: 382 2 563435
E-mail: anp@tspace.ru

Кузнецов Петр Николаевич
Институт химии и химической технологии СО РАН
К. Маркса, 42
660049 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 23 92 21
Факс: (3912) 23 86 58
E-mail: kuzpn@krsk.info

Кузнецова Людмила Ивановна
Институт химии и химической технологии СО РАН
К. Маркса, 42
660049 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 23 92 21
Факс: (3912) 23 86 58
E-mail: kuzpn@krsk.info

Кузьмин Алексей Евгеньевич
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Россия
Тел.: (095) 9554152
E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

Кузьмина Раиса Ивановна
Саратовский государственный университет
ул. Астраханская, 83, корп., 1
410026 Саратов
Россия
Тел.: (8452) 525007
Факс: (8452) 271491
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Кулажанов Куралбек Садибаевич
Алматинский технологический университет
ул. Толе-би, 100
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 935 287
Факс: (3272) 935 292
E-mail: atukz@mail.ru

Кулешов Сергей Павлович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312750
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Кулиева Гюльбениз Сиявуш кызы
Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана
ул. Н. Рафиева, 30
AZ1025 Баку
Азербайджан
Тел.: +99412 902476
Факс: +99412 903520
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

Куликовская Нина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: selenac@catalysis.nsk.su

Кулько Евгения Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 62
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: eugenia_k@ngs.ru

Курина Лариса Николаевна
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
Россия
Тел.: (3822) 426312
Факс: (3822)416295
E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Кутепов Борис Иванович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия, Башкортостан
Тел.: (3472) 3122 36
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Лавренов Александр Валентинович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 03 14
E-mail: lavr@incat.okno.ru

Лapidус Альберт Львович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
117913 Москва
Россия
Тел.: (095) 938 3675
Факс: (095) 135-53-03
E-mail: albert@ioc.ac.ru

Лебедева Ольга Евгеньевна
Белгородский государственный университет
ул. Победы, 85
308015 Белгород
Россия
Тел.: (0722) 301151
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Лиакумович Александр Григорьевич
Казанский государственный технологический
университет
К. Маркса, 68
420015 Казань
Россия Татарстан
Тел.: (8432) 367352
Факс: (8432) 365323
E-mail: muxa_scs@freemail.ru

Лихолобов Владимир Александрович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 664450
Факс: (3812) 64 61 56
E-mail: val@incat.okno.ru

Лобынцев Евгений Александрович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 67 22 75
E-mail: evg_lob@mail.ru

Лурье Михаил Абрамович
Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете
а-я 4020
664033 Иркутск
Россия
Тел.: (3952) 42-68-56
E-mail: woodemed@irioch.irk.ru

Любушкин Роман Александрович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119911 Москва
Россия
Тел.: (095) 955-42-71
E-mail: lyubushkin@ips.ac.ru

Макаров Александр Михайлович
Пермский государственный технический университет
Комсомольский просп, 29а
614600 Пермь
Россия
Тел.: (3422) 39-12-77
E-mail: mak_perm@mail.ru

Мальшев Виктор Владимирович
Национальный технический университет Украины
пр. Победы, 37, корп., 4
03056 Киев
Украина
Тел.: (+38044) 4173468
Факс: (+38044) 4168156
E-mail: victor_malyshev@mail.ru

Мальчиков Геннадий Данилович
Самарский государственный аэрокосмический
университет
Московское шоссе, 34а
443086 Самара
Россия
Тел.: (8462) 351806
Факс: (8462) 348756
E-mail: chem@ssau.ru

Матус Екатерина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34-26-70
Факс: (3832) 39-73-52
E-mail: matus@catalysis.nsk.su

Милова Любовь Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 342336
Факс: (3832) 342336
E-mail: milova@catalysis.nsk.su

Михаленко Ирина Ивановна
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6
117198 Москва
Россия
Тел.: (095) 4386802
E-mail: mikhalenko@mail.ru

Мишаков Илья Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34-49-01
E-mail: mishakov@catalysis.nsk.su

Молчанов Виктор Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 344553, 344901
Факс: (3832) 343056
E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

Мустафина Светлана Анатольевна
Стерлитамакский государственный
педагогический институт
Коммунистическая, 85
453125 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 434957
Факс: (3473) 435002
E-mail: Mustafina_SA@rambler.ru

Нартова Анна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 39 72 64
Факс: (3832) 39 72 64
E-mail: nartova@catalysis.nsk.su

Низовский Александр Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 17 71
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: niz@catalysis.nsk.su

Ниндакова Лидия Очировна
Иркутский институт химии
им. А.Е.Фаворского СО РАН
ул. Фаворского, 1
664033 Иркутск
Россия
Тел.: (395 2) 51 14 25
Факс: (395 2) 41 93 46
E-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Носков Александр Степанович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 18 78
Факс: (3832) 34 18 78
E-mail: noskov@catalysis.nsk.su

Овсиенко Ольга Леонидовна
ГНИПИ "Химтехнология"
ул. Вилесова, 1
93400 Северодонецк Луганская обл.
Украина
E-mail: ovsienko@ixt.lg.ua

Омаркулов Толенти Омаркулович
Алматинский технологический университет
ул. Толе-би, 100
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 935287
Факс: (3272) 935292
E-mail: atukz@mail.ru

Павлов Евгений Александрович
ОАО "Красноярский завод цветных металлов
им. В.Н. Гулидова"
Транспортный проезд, 1
660027 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 59-32-25
Факс: (3912) 64-29-03
E-mail: npg@knfmp.ru

Павлов Михаил Леонардович
ОАО "Салаватнефтеоргсинтез"
453256 Салават-6
Россия Башкортостан
Тел.: (34763) 92740
Факс: (3472) 53-39-22
E-Mail: rest@mail.ru

Павлович Лариса Борисовна
ОАО "Западно-Сибирский металлургический
комбинат"
Космическое шоссе, 16
654043 Новокузнецк
Россия
Тел.: (3843) 59-73-15
Факс: (3843) 59-22-39
E-mail: gorodeckiy@yandex.ru

Панкина Галина Викторовна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
химический факультет
Ленинские горы, д. 1, стр. 3
119992 Москва, В-234
Россия
Тел.: (095) 939-49-13
Факс: (095) 939-45-75
E-mail: chern@kge.msu.ru

Парфенова Людмила Вячеславовна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 313527
Факс: (3472) 312750
E-mail: lmk@anrb.ru

Пахомов Николай Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 54 53
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su

Петрова Екатерина Владимировна
Казанский государственный технологический
университет,
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань
Россия Татарстан
Тел.: (8432) 194266
Факс: (8432) 720324
E-mail: tfg@kstu.ru

Печаткина Светлана Витальевна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
пр. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (347 2) 31 35 27
Факс: (347 2) 31 27 50
E-mail: ink@anrb.ru

Пивоварова Ирина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 341878
Факс: (3832) 341878
E-mail: pivo@catalysis.nsk.su

Пирютко Лариса Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34-46-07
E-mail: pirutko@catalysis.nsk.su

Полубенцева Маргарита Федоровна
Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском государственном университете
ул. Лермонтова, 126
664001 Иркутск
Россия
Тел.: (3952) 424686
Факс: (3952) 426200
E-mail: pikersky@mail.ru

Порсин Андрей Викторович
Уральский электрохимический комбинат
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск
Россия
Тел.: (34370) 57642
Факс: (34370) 57647
E-mail: miv88@ueip.ru

Потапова Людмила Леонидовна
Государственное научное учреждение
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск
Беларусь
Тел.: (37517) 284-20-40
Факс: (37517) 284-16-79
E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by

Радкевич Валентина Зеноновна
Государственное научное учреждение
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск
Беларусь
Тел.: 37517-284-20-45
Факс: 37517-284-16-79
E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by

Рахимкулов Ахтям Гайфуллович
МП "Наука"
просп. Октября, 2
453118 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473)24-25-90
E-mail: fanij@sfugntu.bashnet.ru

Рахматуллина Фания Талхинична
Стерлитамакский филиал Уфимского государственного
нефтяного технического университета
просп. Октября, 2
453118 Стерлитамак
Россия Башкортостан
Тел.: (3473) 24-24-69
E-mail: fanij@sfugntu.bashnet.ru

Решетникова Галина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 62
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: galja@ngs.ru

Ровенская Светлана Анатольевна

ОАО "Омскнефтехимпроект"
просп. Менделеева, 41
644090 Омск

Россия

Тел.: (3812) 285545
E-mail: bersw1@yandex.ru

Родин Леонид Михайлович

ГНИПИ "Химтехнология"
ул. Вилесова, 1
93406 Северодонецк

Украина

Тел.: (38 06452) 9-22-29, 2-53-82, 9-36-02
Факс: (38 06452) 2-53-67, 2-50-42
E-mail: standart@ixt.lg.ua, onti@ixt.lg.ua

Романова Разия Гусмановна

Казанский государственный технологический университет,
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань

Россия, Татарстан

Тел.: (8432) 194266
Факс: (8432) 720324
E-mail: rrg@kstu.ru

Руднев Владимир Сергеевич

Институт химии ДВО РАН
просп. 100-летия Владивостока, 159
690022 Владивосток

Россия

Тел.: (4232) 312588
Факс: (4232) 311889
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Рысаев Урал Шакирович

Стерлитамакский филиал Уфимского государственного
нефтяного технического
университета
просп. Октября, 2
453118 Стерлитамак

Россия Башкортостан

Тел.: (3473) 24-25-90
E-mail: fanij@sfugntu.bashnet.ru

Сабиров Равель Газимович

ОАО «ПОЛИЭФ»
453343 Уфа

Россия

Тел.: (3472) 797320
Факс: (3472) 39592
E-mail: lmk@anrb.ru

Сабирова Залия Амировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Россия

Тел.: (3832) 343356
E-mail: zaliyas@ngs.ru

Савельева Юлия Руслановна

Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30
634050 Томск

Россия

Тел.: (382-2) 563-584
Факс: (382-2) 563-435
E-mail: pheniks-100@rambler.ru

Савенков Анатолий Сергеевич

Национальный технический университет "Харьковский
политехнический институт"

Фрунзе, 21

61002 Харьков

Украина

Тел.: 80572400435
E-mail: MariaKryageva@yandex.ru

Садыков Владислав Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Россия

Тел.: (3832) 34 37 63
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

Садыков Раис Асхатович

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа

Россия Башкортостан

Тел.: (3472) 313527
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Сараев Виталий Васильевич

Иркутский государственный университет
Химический факультет
ул. К. Маркса, 1
664003 Иркутск

Россия

E-mail: saraev@chem.isu.ru

Саурамбаева Людмила Ивановна

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
ул. Ш.Уалиханова, 106
480100 Алматы

Казахстан

Тел.: (3272) 91-30-41
Факс: (3272) 91-57-65
E-mail: pochtennaya@yahoo.com

Сибирцева Марина Александровна

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"

ул. Фрунзе, 21

61002 Харьков

Украина

Тел.: (0572) 40-03-15
E-mail: dnm@Kpi.kharkov.ua

Симагина Валентина Ильинична
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 342336
Факс: (3832) 342336
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Симонов Павел Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383-2) 30 49 38
Факс: (383-2) 39 73 59
E-mail: spa@catalysis.nsk.su

Скорникова Светлана Афанасьевна
Иркутский государственный университет
К. Маркса, 1
664003 Иркутск
Россия
Тел.: (3952) 423166
E-mail: zeolite@mail.ru

Смирнов Владимир Константинович
ООО "Компания КАТАХИМ"
Народная, д. 20, стр. 2
115172 Москва
Россия
Тел.: (095) 9119236/37
Факс: (095) 9122020
E-mail: catachem@mtu-net.ru

Смирнов Николай Николаевич
Ивановский государственный химико-технологический университет
просп. Ф. Энгельса, 7
153460 Иваново
Россия
E-mail: smirnov@isuct.ru; tis@isuct.ru

Смоленцева Елена Валериевна
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30
634034 Томск
Россия
E-mail: lena-smol@yandex.ru

Смоликов Михаил Дмитриевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 673334
Факс: (3812) 646156
E-mail: smolikov@incat.okno.ru

Собянин Владимир Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 43 06
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: sobyanin@catalysis.nsk.su

Сорокина Татьяна Павловна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (381-2) 662365
Факс: (381-2) 646156
E-mail: doronin@incat.okno.ru

Спивак Семен Израилевич
Институт нефтехимии и катализа АНРБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 3122 36
Факс: (3472) 312750
E-mail: s.spivak@bashnet.ru

Спирidonov Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 39 73 09
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: spiridonov@catalysis.nsk.su

Старцева Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 12 97
Факс: (383 2) 34 12 97
E-mail: star@catalysis.nsk.su

Сулейменов Марат Алибаевич
Казахский национальный университет
им. Аль-Фараби
Карасай-батыра, 95а
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 926393
Факс: (3272) 675906
E-mail: r_ibrasheva@mail.ru

Талисман Елена Львовна
ООО "Компания Катахим"
ул. Народная, 31
115172 Москва
Россия
Тел.: (095) 912-20-20
Факс: (095) 911-92-36
E-mail: catachem@mtu-net.ru

Танашев Юрий Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 342831
Факс: (3832) 343056
E-mail: tanashev@catalysis.nsk.su

Тарабан Елена Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 26 91
Факс: (3832) 34 23 36
E-mail: zoloto@catalysis.nsk.su

Темеров Сергей Анатольевич
ОАО "Красноярский завод цветных металлов
им. В.Н. Гулидова"
Транспортный проезд, 1
660027 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 59-32-25
Факс: (3912) 64-29-03
E-mail: nrg@knfmp.ru

Темников Валерий Валентинович
Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань
Россия
Тел.: (8432) 31 53 46
Факс: (8432) 31 53 46
E-mail: vtemnik@yandex.ru

Тихов Сергей Федорович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 37 63
Факс: (3832)34 30 56
E-mail: tikhov@catalysis.nsk.su

Торосян Гагик Ованесович
Государственный инженерный университет Армении
ул. Теряна, 105
375000 Ереван
Армения
Тел.: (374 1) 58 23 27
Факс: (374 1) 54 58 43
E-mail: ocee@seua.am

Третьяков Валентин Филиппович
Московская государственная академия тонкой
химической технологии
просп. Вернадского, 86
119571 Москва
Россия
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: +7(095) 230-22-24
E-mail: tretyakov@ips.ac.ru

Трушечкина Марина Александровна
ФГУП НИИ "Синтез" с КБ
ул. Угрешская, 2
115088 Москва
Россия
Тел.: (095) 748 87 10
Факс: (095) 913 92 43
E-mail: mflid@newmail.ru

Флид Марк Рафаилович
ФГУП НИИ "Синтез" с КБ
ул. Угрешская, 2
115088 Москва
Россия
Тел.: (095) 2798333
Факс: (095) 9139243
E-mail: mflid@newmail.ru

Халилов Леонард Мухибович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 313527
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Ханова Елена Александровна
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30
634050 Томск
Россия
Тел.: (3822) 563590
Факс: (3822) 563435
E-mail: hea@mail.ru

Харина Ирина Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3932) 397360
Факс: (3932) 343056
E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

Харлампиди Харлампий Эвклидович
Казанский государственный технологический
университет
ул. Карла Маркса, 68
420015 Казань
Россия Татарстан
Тел.: (8432) 382637
E-mail: nikbat@kstu.ru

Хафизова Лейла Османовна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

Холодович Алеся Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 30-49-38, 39-73-59
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: spa@catalysis.nsk.su

Хуснутдинов Равил Исмагилович
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 312241
Факс: (3472) 312750
E-mail: ink@anrb.ru

Целютина Марина Ивановна
ОАО "АНХК", Завод катализаторов и
органического синтеза
а/я 65,
665830 Ангарск, Иркутская обл.
Россия

Чернавский Петр Александрович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы, д. 1, стр. 3
119992 Москва, В-234
Россия
Тел.: (095) 939-49-13
Факс: (095) 932-88-46
E-mail: chern@kge.msu.ru

Чесноков Владимир Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34-49-01
Факс: (3832) 34 30 56
E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

Чесноков Николай Васильевич
Институт химии и химической технологии СО РАН
660036 Красноярск Академгородок
Россия
Тел.: (3912) 49 53 99
Факс: (3912) 43 93 42
E-Mail: cnpv@icct.ru

Чиркова Ольга Алексеевна
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
E-mail: chirkowaolg@mail.ru

Чистофорова Наталья Васильевна
Ангарская государственная техническая академия
ул. Чайковского, 60
665835 Ангарск
Россия
Тел.: (395-18) 7-89-15
Факс: (395-18) 7-18-32
E-mail: pm@anti.irmail.ru

Шикина Надежда Васильевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 342670
Факс: (3832) 397352
E-mail: shikina@catalysis.nsk.su

Широков Юрий Георгиевич
Ивановский государственный химико-технологический
университет
просп. Ф. Энгельса, 7
153460 Иваново
Россия
E-mail: smirnov@isuct.ru; tis@isuct.ru

Шляпин Дмитрий Андреевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Россия
Тел.: (3812) 672275
Факс: (3812) 646156
E-mail: dmitry_shlyapin2@mail.ru

Шмелев Илья Геннадьевич
Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань
Россия
Тел.: (8432) 31 53 46
Факс: (8432) 31 53 46
E-mail: hummel78@yandex.ru

Шульгин Дмитрий Романович
ОАО "Красноярский завод цветных металлов
им. В.Н. Гулидова"
Транспортный проезд, 1
660027 Красноярск
Россия
Тел.: (3912) 59-31-01
Факс: (3912) 64-29-03
E-mail: npg@knfmp.ru

Щаднева Нина Алексеевна
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
Россия Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

Юдина Елена Станиславовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (3832) 34 47 70
Факс: (3832)34 30 56
E-mail: yudina@catalysis.nsk.su

Ярмухаметов Ринат Равильевич
ООО «Сургутгазпром» Сургутский ЗСК
просп. Ленина, 30
634034 Томск
Россия
E-mail: ied@zmail.ru

Яровой Павел Николаевич
Ангарская техническая академия
ул. Чайковского, 60
665835 Ангарск
Россия
Тел.: (395-18) 7-18-32
Факс: (395-18) 7-18-32
E-mail: pm@anti.irmail.ru

Яшник Светлана Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
Тел.: (383 2) 34 26 70
Факс: (383 2) 34 30 56
E-mail: Yashnik@catalysis.nsk.su

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
V Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”	
ПП-1 <u>Пахомов Н.А.</u>, Буянов Р.А. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И СОЗДАНИЯ НОВЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	7
ПП-2 Лихолобов В.А. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ТЕНДЕНЦИИ.....	9
ПП-3 Дуплякин В.К. РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К КОНСТРУИРОВАНИЮ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ИХ ПРОИЗВОДСТВУ	11
ПП-4 Бальжинимаев Б.С. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ.....	13
ПП-5 Доронин В.П. СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА. ПРОБЛЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА	15
ПП-6 <u>Молчанов В.В.</u>, <u>Чесноков В.В.</u>, Буянов Р.А. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА МЕТАЛЛ-НИТЕВИДНЫЙ УГЛЕРОД: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ТЕХНОЛОГИИ	18
ПП-7 Белый А.С. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР.....	20
ПП-8 <u>Тихов С.Ф.</u>, Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ.....	24
ПП-9 Павлов М.И., <u>Кутепов Б.И.</u> НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИЗКО- И ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ.....	27

ПП-10 Иванова А.С. СТРУКТУРНЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ	28
ПП-11 Ефремов В.Н., Голосман Е.З ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ, И ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	30
ПП-12 Чернавский П.А. СПЕЦИФИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.....	33

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

IV Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов”

ПД-1 Островский Н.М. ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ	34
ПД-2 Лавренов А.В., Паукштис Е.А., Бекк И.Э. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ТВЕРДОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ: МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ	36

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Секция “Металлокомплексный катализ в органическом и металлоорганическом синтезе”

ПМК-1 Джемилев У.М. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	38
ПМК-2 Мустафина С.А., Балаев А.В., Спивак С.И. ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА	39

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ..... 41

V Российская конференция

“Научные основы приготовления и технологии катализаторов”

УДП-1 <u>Irina Borbáth, József L. Margitfalvi, Sándor Göbölös, Mihály Hegedűs, Ferenc Lónyi, Károly Lázár</u> MODIFICATION OF BIMETALLIC REFORMING CATALYSTS WITH TIN TETRAETHYL AIMED TO DECREASE OF AROMATIZATION SELECTIVITY.....	43
УДП-2 Malyschew A. TAILORED CARRIERS FOR FLUID BED CATALYSTS.....	45
УДП-3 <u>Абад-заде Х.И., Рустамов М.И.</u> ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННОГО ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ Ni-го КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА	46
УДП-4 <u>Абад-заде Х.И., Кулиева Г.С.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ШИРОКОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРОКРЕКИНГА ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ	48
УДП-5 <u>Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я., Панин А.А., Куликова Е.А.</u> УПРАВЛЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ЦЕОЛИТОВ – ПУТЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	50
УДП-6 <u>Анциферов В.Н., Макаров А.М., Ханов А.М.</u> СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	51
УДП-7 <u>Байрамов Р.К., Михайличенко А.И.</u> ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИИ МЕТАЛЛА.....	52
УДП-8 <u>Биккулов Р.Я., Ахмедьянова Р.А., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р., Темников В.В., Зиятдинов А.Ш., Трифонов С.В., Гильманов Х.Х.</u> ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ.....	54
УДП-9 <u>Ванчурин В.И., Бесков В.С.</u> БЛОЧНО–ЗЕРНИСТАЯ ФОРМА ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ	56
УДП-10 <u>Ванчурин В.И., Близнюк О.Н., Ратушная Л.Н., Савенков А.С.</u> РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА	58

УДП-11 <u>Ворошина О.В.</u>, Пашигрева А.В., Старцев А.Н. СИНТЕЗ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ.....	60
УДП-12 <u>Гордеева Л.Г.</u>, Савченко Е.В., Малахов В.В., Аристов Ю.И. КОМПОЗИТЫ "СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ": ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ "ГОСТЬ-ХОЗЯИН" НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА.....	62
УДП-13 <u>Горденко В.И.</u> НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА	64
УДП-14 <u>Дударев С.В.</u>, Носырева Г.Н., Рудина Н.А., Ечевский Г.В., Борисова Т.В., Кильдяшев С.П. СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	66
УДП-15 <u>Егизаров Ю.Г.</u>, <u>Потапова Л.Л.</u> ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-ЭДТА/АНИОНИТ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА	68
УДП-16 <u>Завьялова У.Ф.</u>, Слептерев А.А., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. МЕТОД ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЁННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	70
УДП-17 <u>Ильинич Г.Н.</u>, Квон Р.И., Романенко А.В., Чувилин А.Л., Сотенко М.В., Лихолобов В.А. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ N-СОДЕРЖАЩЕГО ВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА НА Ni КАТАЛИЗАТОРАХ	72
УДП-18 <u>Исупова Л.А.</u>, Яковлева И.С., Цыбуля С.В., Черныш А.В., Крюкова Г.Н., Аликина Г.М., Садыков В.А. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И СН ₄ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА - La _{1-x} Me _x FeO ₃ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ЗАМЕЩАЮЩЕГО КАТИОНА (M=Ca, Sr, Ba) И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ	74
УДП-19 <u>Калинченко Ф.В.</u> СЕВЕРОДОНЕЦКОМУ КАТАЛИЗАТОРНОМУ ПРОИЗВОДСТВУ – 50 ЛЕТ	76
УДП-20 <u>Князев А.С.</u>, <u>Волянкина О.В.</u>, Боронин А.И., Кошечев С.В., Саланов А.Н., Курина Л.Н. ДИЗАЙН АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	78

УДП-21 <u>Комова З.В.</u>, Калининко Ф.В., Калиневич А.Ю., Коробка Н.С., Деркач В.К., Полосина Л.В., Кубрак Л.П. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА (II)	80
УДП-22 <u>Коробочкин В.В.</u>, Ханова Е.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С РАЗВИТОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	82
УДП-23 <u>Криворучко О.П.</u>, Паукштис Е.А., Ларина Т.В. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ (Co(II), Ni(II), Cu(II)) В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА HZSM-5	83
УДП-24 <u>Круглова М.А.</u>, Ярошенко М.П., Саломатин Г.И., Мамаева И.А., Голосман Е.З. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДЬЦИНКОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ	86
УДП-25 <u>Кряжов А.Н.</u>, Петрановский В.П., Пестряков А.Н., Казанцева Л.К. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ	88
УДП-26 <u>Кузьмин А.Е.</u>, Дятлова Ю.Н., Тихов С.Ф., Куркин В.И., Садыков В.А., <u>Сливинский Е.В.</u>, Боголепова Е.И., Цыбуля С.В., Калинкин А.В., Фенелонов В.Б., Мордовин В.П., Литвак Г.С. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Zr-Fe, КАПСУЛИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ Al ₂ O ₃ /Al	90
УДП-27 <u>Кузьмина Р.И.</u>, Ливенцев В.Т., Севостьянов В.П. ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА В ВЫСОКОВОЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ.....	92
УДП-28 <u>Кулько Е.В.</u>, Иванова А.С., Литвак Г.С., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Паукштис Е.А., Буднева А.А. ПОЛУЧЕНИЕ ФАЗОВООДНОРОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНОГО УСТРОЙСТВА	93
УДП-29 <u>Курляндская И.И.</u>, Глазунова Е.Д., Темкин О.Н., Хоанг К.Б. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТАТА И РАЗВИТИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ.....	95
УДП-30 <u>Кушхов Х.Б.</u>, <u>Малышев В.В.</u> ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОРОШКА МОНОКАРБИДА ВОЛЬФРАМА.....	97

УДП-31 Лапидус А.Л., Дергачев А.А., Мишин И.В., Костина В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ АЛКАНОВ C ₂ -C ₄	99
УДП-32 Любушкин Р.А., Галкин А.А., Завьялова У.Ф., Бурдейная Т.Н., Лермонтов С.А., Третьяков В.Ф. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ.....	101
УДП-33 Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Тупикова Е.Н., Фесик Е.В. АВТОКЛАВНЫЕ МЕТОДЫ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	103
УДП-34 Матус Е.В., Цикоза Л.Т., Исмагилов И.З., Сухова О.Б. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА	105
УДП-35 Мишаков И.В., Чесноков В.В., Володин А.М., Буянов Р.А., Klabunde K.J. ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО MgO: МЕТОДЫ СИНТЕЗА СИСТЕМ VO _x /MgO ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ	107
УДП-36 Наргова А.В., Сотенко М.В., Лопонов К.Н., Квон Р.И., Бухтияров В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СТМ И РФЭС ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА МОДЕЛЬНЫХ СЕРЕБРЯНЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ	109
УДП-37 Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.....	111
УДП-38 Романова Р.Г., Петрова Е.В., Ламберов А.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БИНАРНЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДОВ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ	112
УДП-39 Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Васильева М.С., Яровая Т.П., Тырина Л.М., Курявый В.Г., Рожков А.В. ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ	114

УДП-40 <u>Савенков А.С.</u>, Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Роменский В.А. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС НЕОБРАТИМОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ СНП.....	116
УДП-41 <u>Садыков В.А.</u>, Кузнецова Т.Г., Аликина Г.М., Фролова Ю.В., Лукашевич А.И., Потапова Ю.В., Музыкантов В.С., Павлова С.Н., Сазонова Н.Н., Рогов В.А., Кривенцов В.В., Кочубей Д.И., Мороз Э.М., Зюзин Д.И., Паукштис Е.А., Бургина Е.Б., Трухан С.Н., Пинаева Л.Г., Иванова Ю.А., Зырянов В.В., Ивановская М.И., Фролова Е.В., Неофитидес С., Кемниц Э. РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ НА ОСНОВЕ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ, ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	118
УДП-42 <u>Саурамбаева Л.И.</u>, Ивановская Ф.А., Сембаев Д.Х. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	121
УДП-43 <u>Симонов П.А.</u>, Романенко А.В., Лихолобов В.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ H_2PdCl_4 УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	122
УДП-44 <u>Скорникова С.А.</u>, Белоногова Л.Н., Посохова О.М., Целютина М.И., Резниченко И.Д., Шмидт Ф.К. СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА БЕТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	124
УДП-45 <u>Смирнов Н.Н.</u>, Комаров Ю.М., Ильин А.П. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ.....	125
УДП-46 <u>Смоленцева Е.В.</u>, Богданчикова Н.Е., Пестряков А.Н., Гурин В.С., Авалос М., Тузовская И.В., Симаков А.В., Одегова Г.В., Фариас М. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ЗОЛОТА В НАНЕСЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	127
УДП-47 <u>Собянин В.А.</u>, Коренев С.В. ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	129
УДП-48 <u>Сорокина Т.П.</u>, Доронин В.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Алексенко С.В. КОМПОЗИЦИЯ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – МОНТМОРИЛЛОНИТ: ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗАЦИИ И ТИПА ИСХОДНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА.....	130

УДП-49 <u>Танашев Ю.Ю.</u>, Иванова А.С., Исупова Л.А., Пахомов Н.А., Кулько Е.В., Харина И.В., Кругляков В.Ю., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Золотарский И.А., Пармон В.Н. ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОАКТИВАЦИИ ГИДРАРГИЛЛИТА В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ФЛАШ-РЕАКТОРЕ	132
УДП-50 <u>Торосян Г.О.</u>, Бабаян С., Саргсян А., Оганесян Д. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ ZSM ТИПА ЦЕОЛИТОВ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ.....	134
УДП-51 <u>Третьяков В.Ф.</u>, Караева А.Р., Лapidус А.Л. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА.....	136
УДП-52 <u>Ханова Е.А.</u>, Коробочкин В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ.....	138
УДП-53 <u>Харина И.В.</u>, Исупова Л.А., Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Литвак Г.С., Шмаков А.Н., Бургина Е.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИДРАТАЦИИ ПРОДУКТОВ ЦТА-ОБРАБОТКИ ГИДРАРГИЛЛИТА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ.....	140
УДП-54 <u>Холодович А.Н.</u>, Симонов П.А., Романенко А.В. ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H_2PtCl_6 С ПОРИСТЫМИ КВАЗИГРАФИТОВЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И ЕЁ ВЛИЯНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C	142
УДП-55 <u>Чесноков Н.В.</u>, <u>Кузнецов Б.Н.</u>, Шендрик Т.Г., Любчик С.Б., Зайковский В.И., Дроздов В.А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ АНТРАЦИТОВ.....	144
УДП-56 <u>Шикина Н.В.</u>, Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Кузнецов В.В., Ушаков В.А. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ МЕТАНА	146
УДП-57 <u>Шляпин Д.А.</u>, Кочубей Д.И., Цырульников П.Г., Добрынкин Н.М., Ведягин А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ Ru-Rb НА СИБУНИТЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АММИАКА	148
УДП-58 <u>Яровой П.Н.</u>, Чистофорова Н.В., Скорникова С.А., Овчинникова О.В. ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИКИ В ИССЛЕДОВАНИИ НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ	149

УДП-59 <u>Яшник С.А.</u>, Исмагилов З.Р., Старцев А.Н., Шикина Н.В., Кузнецов В.В., Боронин А.И., Стадниченко А.И., Кривенцов В.В., Доронин В.П., Рудина Н.А., Крюкова Г.Н., Babich I.V., Маккее М., Moulijn J.A. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ БЛОЧНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	151
---	-----

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

IV Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов”

УДД-1 <u>Андрейков Е.И.</u>, Сауль О.П., Голосман Е.З., Платонов О.И. ДЕЗАКТИВАЦИЯ И ПОДБОР УСТОЙЧИВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА	153
УДД-2 <u>Бабенко В.С.</u>, Буянов Р.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ	154
УДД-3 <u>Баженов Ю.П.</u>, Касьянова Л.З., Сайфуллина А.А., Кутепов Б.А., Веклов В.А., Шестопал Я.Л. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ	156
УДД-4 Баженов Ю.П., <u>Касьянова Л.З.</u>, Бокин А.И., Веклов В.А., Павлова И.Н. ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН РАЗРУШЕНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА ПРИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	158
УДД-5 <u>Богдан В.И.</u>, Казанский В.Б. ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	160
УДД-6 <u>Восмериков А.В.</u>, Ечевский Г.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Журавкова М.Ф., Коденев Е.Г. ДЕЗАКТИВАЦИЯ Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	162
УДД-7 <u>Газимзянов Н.Р.</u>, Довганюк В.Ф., Елин О.Л., Лахман Л.И., Цветков В.В. МЕРОПРИЯТИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ МЕЖРЕГЕНЕРАЦИОННОГО ПРОБЕГА КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРООЧИСТКЕ БТК-ФРАКЦИИ ПИРОКОНДЕНСАТА.....	164

УДД-8 Галушин С.А., Полубоярцев Д.С., Мельник Д.И. СНИЖЕНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ «ПРОГНОЗ».....	166
УДД-9 Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Булучевская Л.А. ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА Y В МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	168
УДД-10 Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Бреева Н.В., Быстрова О.С. ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛАХ ВОДОРОДА И СО	170
УДД-11 Захарченко Н.И. ПРИРОДА, ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	172
УДД-12 Карташов Л.М., Флид М.Р., Котарева И.А., Трегер Ю.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ C ₁ -C ₃	173
УДД-13 Катаев М.П., Бабкин М.В., Аврамов В.В., Калинин П.Н., Новопашина В.М., Коваленко О.Н., Кундо Н.Н., Егоров В.Н., Платонов О.И., Тарасов Н.А. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА КЛАУСА АО-МК-2.....	175
УДД-14 Кольцов Н.И. МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ АКТИВНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА.....	177
УДД-15 Кунин А.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ПРОЦЕССАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	178
УДД-16 Противень И.Н., Гончаров И.И., Савенков А.С. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	180
УДД-17 Романова Р.Г., Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильманов Х.Х., Трифионов С.В. ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМО-ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ	181

УДД-18 <u>Симагина В.И.</u>, <u>Стойнова И.В.</u>, <u>Генцлер А.Г.</u>, <u>Цыбуля С.В.</u>, <u>Непкина О.В.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖФАЗОВЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ПОЛИХЛОРБЕНЗОЛОВ	183
УДД-19 <u>Трушечкина М.А.</u>, <u>Курляндская И.И.</u>, <u>Флид М.Р.</u> ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ДИХЛОРЕТАНА	185
УДД-20 <u>Флид М.Р.</u>, <u>Курляндская И.И.</u>, <u>Баботина М.В.</u>, <u>Кавалли Л.</u>, <u>Треггер Ю.А.</u> РОЛЬ ЖЕЛЕЗА В ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСИХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА	187
УДД-21 <u>Чесноков В.В.</u>, <u>Буянов Р.А.</u>, <u>Зайковский В.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ПРИЧИН ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ.....	189

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция “Металлокомплексный катализ в органическом и металлоорганическом синтезе”

УДМК-1 <u>Булгаков Р.Г.</u>, <u>Кулешов С.П.</u>, <u>Вафин Р.Р.</u>, <u>Махмутов А.Р.</u>, <u>Карамзина Д.С.</u> <u>Усманов С.М.</u>, <u>Джемилев У.М.</u> НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ОСНОВАННЫЙ НА РЕАКЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ С АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	191
УДМК-2 <u>Дьяконов В.А.</u>, <u>Хафизова Л.О.</u>, <u>Ибрагимов А.Г.</u>, <u>Джемилев У.М.</u> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОМАГНИРОВАНИЕ 1,2-ДИЕНОВ С ПОМОЩЬЮ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ.....	192
УДМК-3 <u>Кириченко Г.Н.</u>, <u>Глазунова В.И.</u>, <u>Кириченко В.Ю.</u>, <u>Пташко О.А.</u>, <u>Ибрагимов А.Г.</u>, <u>Джемилев У.М.</u> СИНТЕЗ ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА α-МЕТИЛСТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФОСФОР СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	193
УДМК-4 <u>Морозова Л.В.</u>, <u>Татарина И.В.</u>, <u>Михалева А.И.</u>, <u>Петрова О.В.</u>, <u>Маркова М.В.</u>, <u>J. Henkelmann</u>, <u>Трофимов Б.А.</u> ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛИ В ДИЗАЙНЕ СУПЕРОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	194

УДМК-5 <u>Ниндакова Л.О.</u> , Шайнян Б.А. ХИРАЛЬНЫЕ ДИАМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Rh(1+) В ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТОФЕНОНА С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА	196
УДМК-6 Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Халилов Л.М., Джемилев У.М. МЕХАНИЗМ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ УЧАСТИИ Cr_2ZrCl_2	198
УДМК-7 <u>Савельева Ю.Р.</u> , Фешенко Л.И., Бочкарёв В.В., Новиков В.Т. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	200
УДМК-8 <u>Садыков Р.А.</u> , Самохина М.Г., Джемилев У.М. НЕОБЫЧНО ЛЕГКИЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ – ГАЛОГЕНМЕТАН	202
УДМК-9 <u>Сараев В.В.</u> , Крайкинский П.Б., Анненков В.В., Вильмс А.И., Матвеев Д.А., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Даниловцева Е.Н. КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ – КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И БЛОКСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	204
УДМК-10 Ткач В.С., <u>Зелинский С.Н.</u> , Суслов Д.С., Ратовский Г.В., Пройдаков А.Г., Шмидт Ф.К. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТО ПАЛЛАДИЯ И ЭФИРАТА ТРИФТОРИДА БОРА	205
УДМК-11 Трофимов Б.А., <u>Морозова Л.В.</u> , Татарина И.В., Михалева А.И. ЛИТИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ТЕМПЕРАТУРНО- АКТИВИРУЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ	207
УДМК-12 <u>Щаднева Н.А.</u> , Хуснутдинов Р.И., Бурангулова Р.Ю., Джемилев У.М. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	208
УДМК-13 Якупова Л.Р., Шайкин Р.В., <u>Хафизова Л.О.</u> , Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. КОМПЛЕКСЫ Zr В СИНТЕЗЕ 1-ЭТИЛ-2,3,4-ТРИАЛКИЛ- АЛЮМАЦИКЛОПЕНТ-2-ЕНОВ	209

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

- СД-1** Алиев Р.Р., Ёлшин А.И., Соляр Б.З.
ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА
НА УСТАНОВКАХ ГК-3 И 1А/1М..... 213
- СД-2** Алиев Х.М., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б.,
Юнусов М.П., Тешабаев З.
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ОТЛОЖЕНИЙ НА ФОРКОНТАКТЕ
УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ФЕРГАНСКОГО НПЗ..... 214
- СД-3** Аптикашева А.А., Ламберов А.А., Егорова С.Р.,
Шатилов В.М., Голубев А.Б., Узков И.В.
ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ГИДРОКСИДОВ
АЛЮМИНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ
ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА215
- СД-4** Барбашова П.С., Гуляева Т.И., Дроздов В.А.
ИЗМЕНЕНИЕ ТЕКСТУРНО-ПРОЧНОСТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК РЗЭ-МОДИФИЦИРОВАННОГО
АЛЮМОПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДОЖИГАНИЯ ИК-12-41
ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ 216
- СД-5** Баренблат И.О., Голуб Н.П., Гомонай В.И., Секереш К.Ю.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НИКЕЛЬФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА 217
- СД-6** Бахтадзе В.Ш., Джанджгава Р.В., Мосидзе В.П.,
Картвелишвили Д.Г., Харабадзе Н.Д.
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ НОСИТЕЛЕЙ
ШН-2 И А-1..... 219
- СД-7** Борисова А.Л., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г.,
Джемилев У.М.
СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ
КЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМАЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ
ФРАГМЕНТЫ 221
- СД-8** Васильева В.С., Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Талзи В.П.,
Лавренов А.В., Зык А.П.
ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ ТЕКСТУРЫ НОСИТЕЛЯ КАК ОДИН
ИЗ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА
ДИМЕРИЗАЦИИ α -МЕТИЛСТИРОЛА 222
- СД-9** Габ А.И., Ускова Н.Н., Глушаков В.Г., Малышев В.В.
РЕГЕНЕРАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО
КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ ЛОМА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ..... 224

СД-10 <u>Газимзянов Н.Р.</u> , Данилова Л.Г., Ошанина И.В., Шутко Е.В., Брук Л.Г. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II).....	226
СД-11 <u>Галиева Ф.А.</u> , Баженов Ю.П., Чибдаева М.З., Мухаметзянова М.В. РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КПП ТОЛУОЛЬНОЙ ОТМЫВКОЙ.....	227
СД-12 <u>Гилязов Р.Р.</u> , <u>Хафизова Л.О.</u> , Кунакова Р.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В СИНТЕЗЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	229
СД-13 <u>Голуб Н.П.</u> , Гомонай В.И., Секереш К.Ю., Баренблат И.О. ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ	230
СД-14 <u>Грачёва Е.Н.</u> , Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Голосман Е.З. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА	232
СД-15 <u>Дроздов В.А.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИИ МОНТМОРИЛЛОНИТ-SiO ₂ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ОКСИДА КРЕМНИЯ.....	234
СД-16 <u>Ерицян В.К.</u> , Сергеева С.Н., Бадалян В.Е., Восканян П.С. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ БЕЗХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА ДЛЯ СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТИЛЕНА, УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И КИСЛОРОДА.....	236
СД-17 <u>Ёлшин А.И.</u> , Алиев Р.Р., Томин В.П. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ С УВЕЛИЧЕНИЕМ РЕСУРСА СЛУЖБЫ КАТАЛИЗАТОРА	238
СД-18 <u>Жаров К.Г.</u> ВАНАДИЙ-ЦЕЗИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО НАФТАЛИНА ВО ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД	240
СД-19 <u>Зеленин В.И.</u> , Рычков В.Н. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	242
СД-20 <u>Ибрашева Р.Х.</u> , Сулейменов М.А., Нургалиев Ж.А. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	243

СД-21 <u>Кириченко Г.Н.</u> , Глазунова В.И., Кириченко В.Ю., Пташко О.А., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЛКИЛДИСУЛЬФИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ.....	245
СД-22 <u>Комова З.В.</u> , Калинин Ф.В., Полосина Л.В. О МЕХАНИЗМЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ И ХЛОРА	246
СД-23 <u>Кругляков В.Ю.</u> , Золотарский И.А., Исупова Л.А., Бальжинимаев Б.С. ГИБКОЕ ОПЫТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ.....	248
СД-24 Кузин Н.А., Кириллов В.А., Данилова М.М., <u>Сабилова З.А.</u> , Рудина Н.А. НИКЕЛЕВЫЕ АРМИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	250
СД-25 <u>Кузнецов П.Н.</u> , Кузнецова Л.И., Обухов Я.В., Яцинова М.А., Ковальчук В.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУЛЬФАТ-АНИОНАМИ.....	251
СД-26 <u>Кузнецова Л.И.</u> , Обухов Я.В., Колесникова С.М., Яцинова М.А., Кузнецов П.Н., Жижаев А.М., Иванов В.П. ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ Fe(III) И Y(III) И Al(III) НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	252
СД-27 <u>Кулажанов К.С.</u> , Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш. АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОНОДИСПЕРСНЫХ НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА «БИНОРА-С».....	254
СД-28 <u>Куликовская Н.А.</u> , Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Овсянникова И.А., Рудина Н.А. НАНЕСЕННЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	256
СД-29 Лебедева О.Е. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ	258
СД-30 Лоскутов А.И., Копырин А.А., Мурашкин Ю.В., <u>Павлов Е.А.</u> , Кучин Н.М. РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ТВЕРДЫХ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	260

СД-31 <u>Лурье М.А., Жданова К.П., Курец И.З., Шмидт Ф.К.</u> ВЛИЯНИЕ Р НА ДИСПЕРСНОСТЬ Mo В НАНЕСЕННЫХ НА γ -Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ.....	262
СД-32 <u>Макаров А.М.</u> РЕАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ.....	264
СД-33 <u>Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ind ₂ ZrCl ₂ В РЕАКЦИЯХ ГИДРО- И ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ α -ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ.....	265
СД-34 <u>Патрикеев В.А., Павлов М.Л., Махаматханов Р.А., Дроздов В.А., Филимонов С.Н., Травкин Е.А.</u> РЕГУЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СО СВЯЗУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ АДСОРБЕНТОВ	267
СД-35 <u>Платонов О.И.</u> ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА КЛАУСА	269
СД-36 <u>Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Егоров В.Н., Мельников И.И., Тарасов Н.А.</u> ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	271
СД-37 <u>Радкевич В.З., Сенько Т.Л, Кравчук Л.С., Егиазаров Ю.Г.</u> ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОННЫХ ФОРМ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА	273
СД-38 <u>Решетникова Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА – ОСНОВНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРЕХМАРШРУТНЫХ (TWC) КАТАЛИЗАТОРОВ	275
СД-39 <u>Ровенская С.А., Островский Н.М.</u> КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОВЫШЕНИЯ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.....	277
СД-40 <u>Садриева Ф.М., Романова Р.Г., Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Зиятдинов А.Ш.</u> ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМО-ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ЕГО РЕАКТИВАЦИИ	279

СД-41 <u>Садыков Р.А., Петров П.Н., Джемилев У.М.</u> РАДИКАЛЫ И ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР В РЕАКЦИЯХ ТРИАЛКИЛАЛАНОВ С ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ, КАТАЛИЗИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	281
СД-42 <u>Саломатин Г.И., Ярошенко М.П., Гартман В.Л., Обысов А.В.</u> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ MgO С ZnO ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРИГОТОВЛЕНИИ ПОГЛОТИТЕЛЯ H ₂ S	282
СД-43 <u>Смирнов В.К., Ишмияров М.Х., Барсуков О.В., Бабаев М.И., Лукьянчиков И.И., Патрикеев В.А.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ШАРИКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА К УДАРНО-ИСТИРАЮЩЕМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ НА УСТАНОВКЕ «ПРОКАТ»	284
СД-44 <u>Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.</u> МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ КАЛЬЦИЯ И МЕДИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	286
СД-45 <u>Суворин А.В., Савенков А.С.</u> ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	288
СД-46 <u>Сулейменов М.А., Ибрашева Р.Х., Матаева З.Т., Накатаев М.Е.</u> ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ КРЕКИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	290
СД-47 <u>Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Рогов В.А., Бургина Е.Б., Буднева А.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	292
СД-48 <u>Харлампиди Х.Э., Бусыгин В.М., Каралин Э.А., Батыршин Н.Н., Черкасова Е.И.</u> ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА НА ГАММА-ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ	293
СД-49 <u>Хуснутдинов Р.И., Атнабаева А.М., Муслимов З.С.</u> СИНТЕЗ ГАЛОГЕНАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКОГОЛИЗОМ ГЕМДИГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ	294

СД-50 <u>Хуснутдинов Р.И.</u> , Щаднева Н.А., Лаврентьева Ю.Ю., Смирнов А.А., Джемилев У.М. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ С ПОМОЩЬЮ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ	295
СД-51 <u>Чиркова О.А.</u> , Бакланова О.Н., Доронин В.П., Сорокина Т.П. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА.....	296
СД-52 <u>Шайкин Р.В.</u> , <u>Хафизова Л.О.</u> , Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. НОВЫЙ КЛАСС ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – АЛЮМАИНДЕНЫ И АЛЮМАИНДАНЫ	298
СД-53 <u>Шмелев И.Г.</u> , Ламберов А.А., Егорова С.Р., Евстыгин Д.А. ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРАТАЦИИ 1-ФЕНИЛЭТАНОЛА НА ВЕЛИЧИНУ МЕЖРЕГЕНЕРАЦИОННОГО ПЕРИОДА	299
Реклама.....	301
Адреса участников	315
Содержание.....	330

**V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”**

**IV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”**

Сборник тезисов докладов
Под редакцией чл.-корр. РАН Р.А. Буянова

Составитель:	Л.Я. Старцева
Технический редактор:	Е.Б. Беликова
Компьютерная обработка:	Ю.В. Климова
Обложка:	Н.Ф. Потеряева

При подготовке рекламы Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Института проблем переработки углеводородов СО РАН использовались материалы, предоставленные лабораторией информационно-аналитических исследований в катализе и группой научно-технических и инновационных программ; дизайн – издательский отдел.

Подписано в печать 05.07.2004

Формат 60x84/8

Печ. л. 44,5

Заказ 79

Тираж 350

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090