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

VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

“НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”

V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

“ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”

4 – 9 сентября 2008 г.

ООО «Пансионат Химик»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ТОМ I

Новосибирск-2008

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Проспект Академика Лаврентьева, 5
Новосибирск, 630090 Россия
Тел.: (383) 330 8269 ♦ Fax: (383) 330 8056
E-mail: bic@catalysis.ru ♦ http://catalysis.ru

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН отметил свой полувековой юбилей 5-6 июня 2008 г.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН сегодня – уникальное объединение специалистов в различных областях науки и технологии, успешно решающих любые задачи в области катализа – от фундаментальных проблем до дизайна промышленных катализаторов и процессов. Персонал Института насчитывает около 1 000 человек, среди 400 научных сотрудников 65 докторов и 250 кандидатов наук, 1 академик и 3 члена-корреспондента РАН.

Более 75 катализаторов и каталитических технологий **Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН** освоены на предприятиях ведущих отраслей промышленности.

В обширном перечне поисковых и перспективных работ Института – целый комплекс природоохранных, энергосберегающих технологий, вовлечение нетрадиционных источников сырья для получения различных видов моторного топлива и нефтехимических продуктов, тонкий органический синтез.

©Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2008

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

VI Российская конференция
"Научные основы приготовления и технологии катализаторов"

Председатель:

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

Сопредседатель:

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

Сопредседатель:

А.С. Носков	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
А.С. Иванова	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
В.В. Молчанов	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Н.А. Пахомов	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
В.А. Чумаченко	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

V Российская конференция
"Проблемы дезактивации катализаторов"

Председатель:

В.А. Лихолобов	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Сопредседатель:

Е.З. Голосман	ОАО "Новомосковский институт азотной промышленности", Новомосковск
А.С. Белый	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
В.П. Колесников	Невинномысский технологический институт, Невинномысск
О.В. Тальберг	ОАО "Невинномысский азот", Невинномысск
И.П. Тихонов	Российский фонд фундаментальных исследований, Москва

Секретариат:

Л.Я. Старцева	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Р.Х. Карымова	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
И.Ю. Мутас	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Организаторы:

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
- Российский фонд фундаментальных исследований, Москва
- Научный совет по катализу ОХНМ РАН
- Новосибирский государственный университет, Новосибирск

При поддержке:

- ОАО Минерально-химическая компания "ЕВРОХИМ", Москва
- ООО «Пансионат Химик»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

В.Н. Пармон	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
В.Л. Байбурский	ОАО "СИБУР Холдинг", Москва
К.Д. Досумов	Институт органического катализа и электрохимии МОН РК, Алматы
Г.С. Дьяконов	Казанский государственный технологический институт, Казань
З.Р. Исмагилов	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
В.М. Капустин	ОАО "ВНИПИнефть", Москва
Н.П. Крутько	Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск
Б.Н. Кузнецов	Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
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
Я.М. Полункин	ОАО "ТНК-ВР Менеджмент", Москва
В.Д. Походенко	Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев
И.Д. Резниченко	ОАО "Ангарский завод катализаторов и органического синтеза", Ангарск
М.И. Рустамов	Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Баку
А.Ю. Стахеев	Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
А.Н. Шакун	ОАО НПП "НЕФТЕХИМ", Краснодар

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И МОЛИБДАТОВ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ

Петьков В.И., Суханов М.В., Ермилова М.М.[1], Орехова Н.В.[1], Терещенко Г.Ф.[1]

Нижегородский государственный университет, ННГУ, Нижний Новгород
[1]Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, Москва
E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Каркасные фосфаты и молибдаты являются активными катализаторами перспективных процессов “gas to liquid”, в производстве экологически чистых энергоносителей и являются удобными с технологической точки зрения объектами для приготовления каталитических мембран. Последние позволяют увеличивать скорость реакций, подавлять обратные и побочные процессы, проводить непосредственное разделение продуктов в реакторе, использовать менее обогащенное и дешевое сырье.

При разработке и создании композитных мембран мы использовали комплексный подход, заключающийся в химическом дизайне и прогнозе физико-химических свойств материалов. Кристаллохимический подход и критерии предвидения каталитической активности соединений позволили нам целенаправленно провести синтез катализаторов с воспроизводимыми характеристиками удельной поверхности, пористости, дисперсности и кислотности, газовой проницаемости.

Теоретический метод изучения структуры, базирующийся на полуклассическом атомистическом моделировании, позволил спрогнозировать строение каркасных фосфатов $AZr_2(PO_4)_3$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs, $Zr_{0.25}$); $B_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (B = Mg, Ca, Sr, Ba, Ni); $Cu_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, молибдат-фосфатов $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$, молибдатов $Ni_xCr_yFe_{2-x-y}(MoO_4)_3$ и синтезировать их с использованием нового технологического золь-гель процесса. С применением методов рентгенографии, ИК-спектроскопии, термического анализа, адиабатической калориметрии, БЕТ, термопрограммируемой десорбции аммиака изучены их кристаллическая структура, теплофизические свойства, характеристики пористости, поверхности, дисперсности и кислотности. Выявлены зависимости этих характеристик от условий получения соединений. Найдены зависимости каталитической активности в дегидратации и окислительном дегидрировании метанола от химического состава, характеристик поверхности,

атмосферы эксперимента (инертная и окислительная) и скорости подачи паров спирта, определены их оптимальные значения. Варьирование химического состава каркасных соединений позволяет регулировать выход целевых продуктов: фосфаты $AZr_2(PO_4)_3$, $B_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ являются активными катализаторами получения диметилового эфира (перспективное экологически чистое автотранспортное топливо), а некоторые из них – $NaZr_2(PO_4)_3$, $Zr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ конкурентоспособны с известными катализаторами; фосфаты $Cu_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ и молибдат-фосфаты $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ являются катализаторами получения формальдегида; молибдаты $Ni_xCr_yFe_{2-x-y}(MoO_4)_3$ – катализаторами образования формальдегида либо водорода с углекислым газом (перспективное водородное топливо).

Разработаны и оптимизированы эффективные способы приготовления микропористых композитных мембран, заключающиеся в осаждении готового фракционированного катализатора из спиртовой суспензии на предварительно оксидированную промышленно выпускаемую фильтровальную нержавеющую сталь с последующей сушкой и отжигом или в синтезе каталитически активного слоя молибдата на поверхности оксидированной стали путем термической обработки парами MoO_3. Изучено влияние температуры, времени термической обработки и предварительного оксидирования подложек на скорость образования слоя молибдата, газопроницаемость композиции. Толщина каталитически активного слоя 30-80 мкм.

Использование мембранных катализаторов с активным слоем из $NaZr_2(PO_4)_3$ позволило сместить равновесие обратимой реакции дегидратации метанола в сторону образования диметилового эфира путем отвода из зоны реакции части образующихся паров воды и увеличить степень превращения спирта с 84-87 до 88-94 % в интервале температур 580-620 K. Молибденсодержащий мембранный катализатор позволил увеличить селективность образования водорода из метанола на 40%, снизить образование других продуктов превращения метанола – формальдегида и диметилового эфира, провести выделение водорода из реакционной смеси реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 06-03-08064, 07-03-90808, 08-03-12050).

ПЛ-2

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ РЕГЕНЕРАЦИЯ

Досумов К.Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
E-mail: orgcat@nursat.kz, tungatarova58@mail.ru

Интерес к многокомпонентным низкопроцентным катализаторам вызван широким распространением их в процессах переработки нефти, обезвреживания токсичных газовых выбросов автотранспорта, промышленности и др. Однако создание, усовершенствование и предвидение свойств катализаторов уже немыслимы без изучения вопроса их дезактивации, путей повышения устойчивости к отравлению и регенерации. Научный подход к решению данной проблемы требует систематического изучения каждого из факторов, вызывающих потерю или повышение активности и стабильности катализаторов. В данной работе выявлены особенности механизма адсорбции и окисления наиболее распространенного каталитического яда – диоксида серы на нанесенных Pt, Pd катализаторах, роль модифицирующих добавок (Co, Cr, Ce) и носителя (Al_2O_3). Применение комплекса физико-химических методов исследования (адсорбции, термодесорбции, масс-спектрометрии, хроматографии, ИКС, РФЭС, ЭМ и др.) позволило количественно оценить и идентифицировать адсорбированные формы диоксида серы, в том числе ответственные за отравляемость катализаторов. Экспериментальные исследования показали, что общее количество сорбированного SO_2 на нанесенных катализаторах при адсорбции SO_2 и SO_2 + O_2 ниже, чем на Al_2O_3 и уменьшается с повышением температуры от 298 до 773 К. Общим свойством нанесенных катализаторов является образование до 4–х типов адсорбционных комплексов диоксида серы, разложение которых происходит в интервале температур 313-1300 К. В реакцию с кислородом вступает в основном низкотемпературный молекулярно адсорбированный SO_2 I формы, частично хемосорбированный SO_2 II формы, в результате этого образуются высокотемпературные III и IV сульфатные формы (сульфат–I и сульфат–II), ответственные за отравляемость катализаторов. Нанесение Pt и Pd на Al_2O_3 уменьшает общее количество адсорбированного SO_2 за счет стабилизации металлов в активных центрах Al_2O_3 и ускоряет окисление SO_2 в SO_3, что способствует образованию прочносвязанных III и IV форм сульфатных комплексов на

окисленных ионах металлов и на Al_2O_3. Образование IV формы происходит в основном в результате «спилловера» активированных на ионах металлов молекул SO_3 на носителе с образованием сульфатных структур.

Уменьшение прочносвязанных сульфатов I и II на Pt-, Pd–содержащих катализаторах может быть достигнуто путем модифицирования оксида алюминия элементами переменной валентности (Co, Cr, Ce). Анализ известных и полученных (РФЭС, ЭМ, метод взаимодействующих связей и др.) данных позволил объяснить устойчивость модифицированных катализаторов к отравляемости диоксидом серы. Сероустойчивость катализаторов определяется в основном природой и энергией стабилизации металлов в матрице. Для сложных активных центров низкопроцентных смешанных катализаторов характерно изменение валентности атомов металлов и способность к восстановлению исходного состояния под действием реакционной среды. Подтверждением устойчивости смешанных низкопроцентных катализаторов к действию SO_2 является высокая активность и длительная эксплуатация разработанных в Институте органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Республики Казахстан нанесенных Pd-Cr, Pd-Co катализаторов в реакциях в глубокого окисления органических соединений. Эти катализаторы были испытаны и внедрены на промышленных предприятиях.

Таким образом, согласно результатам исследований адсорбции SO_2, $SO_2 + O_2$ на нанесенных катализаторах, активное участие в образовании сульфатных комплексов принимают ионы переходных металлов и их группировки, являющиеся составной частью сложных поверхностных активных центров, а также носитель, на поверхности которого накапливаются хемосорбированные молекулы SO_3. Химическое модифицирование нанесенных платиновых, палладиевых катализаторов элементами переменной валентности открывает рациональные пути создания оптимальных катализаторов окислительной очистки газов в присутствии диоксида серы.

Одной из центральных задач в области практического использования катализаторов газоочистки является увеличение срока службы их работы в присутствии сернистых соединений. Важнейшим способом продления длительности эксплуатации катализатора является периодическое удаление образовавшихся поверхностных сульфатных структур путем термической обработки катализаторов. Для установления условий регенерации катализаторов необходимо получить информацию о термоустойчисвости поверхностных сульфатных комплексов, ответственных за отравляемость контактов, и оценить их количественно.

Систематическое исследование с применением методов ТПД, ИКС, РФЭС и др. позволило установить, что в случае образования на поверхности сульфата–I регенерация низкопроцентных смешанных Pd(Pt)-Cr(Co, Ce)/Al_2O_3 катализаторов может быть осуществлена прогревом образца до 973К, а при образовании сульфата–II - выше 973 К.

Способность образующихся алюминатов Cu(Ni)Al_2O_4 превращаться вновь в оксиды после восстановления в H_2 (таблица 1) и окисления на воздухе была использована нами для регенерации Ni-Cu-Cr катализатора после его прогрева в кислороде при температуре выше 973 К.

Таблица 1. Влияние условий обработки Ni-Cu-Cr катализатора на активность в реакции окисления CH_4

Условия обработки катализатора	Температура, К		
	начала	α=50 %	α=90 %
Исходный, воздух; 873 К	643	800	973
Воздух; 1373 К; 5ч	773	923	-
H_2; 1223 К; 0,5ч	663	823	973

Видно, что активность восстановленных в H_2 Ni-Cu-Cr катализаторов после их прогрева при высокой температуре вновь восстанавливается: при 973 К обеспечивается 90%-ное окисление CH_4 до CO_2. Полученный результат указывает на реальную возможность регенерации снизившего активность Ni-Cu-Cr катализатора за счет восстановительного разложения образовавшихся элементов. Полученные результаты обусловлены, очевидно, тем, что под воздействием температуры и газовой атмосферы (O_2 и H_2), а также восстановления при облучении в Ni-Cu-Cr катализаторе могут происходить следующие фазовые превращения:

$$\text{Ni-Cu-Cr/Al}_2\text{O}_3 \underset{\text{H}_2,\ 473\text{K}}{\overset{\text{O}_2,\ 373\text{-}923\text{K}}{\rightleftarrows}} \text{NiO (CuO) Cr}_2\text{O}_3\text{/Al}_2\text{O}_3 \underset{\text{H}_2,\ 973\text{-}1223\text{K}}{\overset{\text{O}_2,\ >\ 923\text{-}1000\text{K}}{\rightleftarrows}} \text{NiCu)Al}_2\text{O}_3,\ \text{Cr}_2\text{O}_3$$

Для регенерации активности смешанных Ni-Cu-Cr катализаторов был использован способ восстановления Cu и Ni из его алюминатов путем облучения электронами в течение нескольких часов. Опыты показали, что после облучения электронами в течение часа удается восстановить α_{CH4} до значений, близких к исходным.

ПЛ-2

Разработанные способы регенерации могут быть полезными для восстановления эффективности катализаторов, потерявших активность в результате отравления серосодержащими соединениями в условиях реальных технологических процессов. Однако этим путем не всегда удается многократно восстанавливать исходную активность катализаторов из-за изменения дисперсности, строения, состояния активной фазы в нанесенных катализаторах и фазового состава носителя. В связи с этим особое значение приобретает извлечение ценных компонентов из отработанных катализаторов. Анализ известных способов извлечения драгметаллов из отработанных катализаторов показал перспективность применения электрохимического способа. Разработка указанного способа извлечения платины из отработанных катализаторов отчистки выхлопных газов автотранспорта и переработки нефти, отравленных главным образом серосодержащими соединениями, впервые осуществлялась с использованием переменного тока. Удаление сульфатных комплексов с поверхности отработанного палладиевого катализатора проводилось прокаливанием при 973 К и отмывкой кипящей водой согласно нашим и литературным данным. Выбор условий и оптимизация технологических режимов позволили осуществить 99-100 % извлечение палладия и платины в 25-36 % HCI при плотности тока 6300-9500 А/м^2 и температуре 328-343 К. Данный способ отличается высокой производительностью и более низкой энергоемкостью по сравнению с существующими.

Разработанный электрохимический способ извлечения драгметаллов из нанесенных отработанных катализаторов с применением переменного тока позволяет проводить повторное использование носителя - оксида алюминия для приготовления новых катализаторов газоочистки. Благодаря этому может быть осуществлена безотходная технология использования металлических катализаторов на носителе и предотвращено загрязнение окружающей среды вторичным сырьем.

УГЛЕРОДНЫЕ КСЕРОГЕЛИ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Молчанов В.В., Щучкин М.Н.[1], Зайцева Н.А.

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

[1]ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Саров

E-mail: molchanov.nsk.su

В последние годы проводятся исследования так называемых углеродных ксерогелей (УК), образующихся при карбонизации ксерогелей фенол-, резорцинол-, и крезолформальдегидных и некоторых других смол. Углеродные ксерогели обладают высокой удельной поверхностью 600-700 м^2/г. Активация кислородом, водяным паром или углекислым газом позволяет увеличить поверхность до 1000-1500 м^2/г. Исследованиями углеродных ксерогелей активно занимаются за рубежом (Испания, Бельгия, США, Япония), сведений о проведении исследований в России мы не имеем.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ (Саров) разработаны две технологии получения УК карбонизацией фенолформальдегидных смол, приготовленных по специальным методикам. Первый способ заключается во введении в жидкую фенолформальдегидную смолу порообразователя и порошка щавелевой кислоты, последующую полимеризацию смолы и карбонизацию без доступа воздуха при 900^{0}С. Второй способ включает стадии полимеризации смолы, ее нитрование азотной кислотой и карбонизацию за счет процесса самораспространяющегося окисления смолы нитрогруппами.

Изучение УК методом высокоразрешающей электронной микроскопии позволяет отнести их к классу нанографитов. УК, приготовленные по первому методу, состоят из глобул размером 5-10 мкм, а приготовленные по второму методу из агломератов листообразных частиц размером 2-3 мкм. И те, и другие построены из хаотично расположенных микроблоков толщиной в 3-4 графеновых слоя. УК обладают развитой системой микропор размером 1,5-2 нм. Удельная поверхность образцов 550-700 м^2/г. По данным рентгенофазового анализа УК представляет собой сильно разупорядоченную графитоподобную фазу с уникально большими межслоевыми расстояниями - 0,375-0,39 нм.

Варьируя условия приготовления прекурсоров УК, не удается изменить размер микропор, во всех случаях их размер составляет 1,5-2 нм. Окислительная активация позволят увеличить размер микропор до 3 нм. Размер и объем макро- и мезопор может варьироваться количеством вводимых в смолу порообразователя и щавелевой кислоты.

ПЛ-3

Пористая структура образцов по данным метода ртутной порометрии представляет собой систему крупных пор с радиусом до нескольких десятков микрон, доля которых составляет около 90 %. Остальное составляют мезопоры с размерами 5-200 нм. Наличие очень крупных пор позволяет изготавливать массивные изделия проницаемые для газов и жидкостей. Эти изделия могут быть аналогом носителей блочной структуры.

По отношению к сорбции легких углеводородов УК проявляют свойства более похожие на сорбционные свойства оксидов кремния и алюминия, чем углеродных материалов. Сравнение поглощения водорода и метана с другими углеродными материалами показывает, что УК поглощают больше, чем материалы с сопоставимой или даже большей удельной поверхностью. Полученные изотермы сорбции хлоридов ртути и цинка из водных растворов показали, что сорбционная емкость УК по этим солям находится на уровне активированных углей. При этом его удельная поверхность существенно ниже поверхности активированных углей. Степень извлечения хлорида ртути из растворов составляет более 99 %, хлорида цинка – 75 %. Сорбционная емкость по хлориду ртути составляет 59% масс., по хлориду цинка – 37% масс. УК сорбируют значительные количества иода – 0,81 г/г, причем около 80 % иода сорбируются необратимо, т.е не удаляются при нагревании до150 ^{o}C.

Нанесение металлических никеля и палладия на УК позволяет приготовить катализаторы, проявляющие высокую селективность в гидрировании ацетиленовых и диеновых углеводородов в олефины. Они проявляют высокую эффективность в очистке этилена от ацетилена гидрированием.

Технология получения материала ТУМаН позволяет вводить различные металлы на стадии получения пористых фенопластов. Показано, что образец, содержащий никель, проявляет высокую каталитическую активность в реакциях полного гидрирования непредельных углеводородов, однако не проявляет каталитической активности в гидрировании бензола и разложении метана.

УК проявляют уникальные свойства в каталитическом хлорировании метана. В интервале температур 80-200 ^{o}C наблюдается 100 % селективность по метилхлориду при высоких конверсиях.

УК представляют новый класс материалов для катализа и адсорбции. Они проявляют интересные, а иногда и уникальные свойства. УК могут быть использованы в качестве сорбентов для хроматографии и для очистки воды и воздуха от вредных примесей. УК могут использоваться как носители для катализаторов селективного гидрирования, а также в качестве катализаторов селективного хлорирования метана.

ПЛ-4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ CeO_2

Иванова А.С.

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

E-mail: iva@catalysis.nsk.su

Оксиды церия и соединения на его основе применяются или осваиваются более чем в 20-ти отраслях промышленности, среди которых можно выделить: огнеупоры и керамические порошки, радиокерамика, люминофоры, твердые электролиты, модификаторы, носители и катализаторы [1].

Применение CeO_2 в промышленном катализе, особенно для утилизации вредных выбросов, открыло его потенциальные возможности [2]. Известны также и другие процессы, в которых CeO_2 активно используется: реакции гидрогенизации [3], с водяным паром [4]; окисления CO [5], углеводородов (HC) [6], восстановления оксидов азота [7], при удалении сажи из дизельного выхлопа [8].

Церий образует с кислородом два соединения состава: Ce_2O_3 и CeO_2. ***Оксид церия - Ce_2O_3*** имеет гексагональную решетку типа La_2O_3, в которой атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы церия расположены в октаэдрических пустотах таким образом, что два слоя заполнены, а один остается пустым. Ce_2O_3 неустойчив на воздухе; обычно его получают восстановлением CeO_2 при ≈ 1573 К.

Диоксид церия - CeO_2 имеет кубическую гранецентрированную решетку типа флюорита, особенность которой состоит в том, что она обеспечивает высокую устойчивость катионной подрешетки благодаря распределению всех катионов по точкам плотнейшей кубической упаковки анионов; второй отличительной чертой рассматриваемого структурного типа является постоянство координации анионов, на каждом из которых всегда сходится 4 атома металла, образующих в совокупности искаженный в той или иной степени тетраэдр. Удаление одного из атомов анионной упаковки не изменяет ни гранецентрированное расположение катионов, ни координацию оставшихся анионов. Анионный дефицит приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла; соответственно для сохранения общей электронейтральности соединения суммарная валентность катионов должна понизиться и общая формула флюорита в зависимости от числа анионных вакансий может быть записана как MO_{2-x}. По данным [9], структура флюорита устойчива лишь при соотношении $R_k/R_a > 0{,}732$, а для индивидуального CeO_2 это соотношение значительно меньше. Возможно, что стабилизация указанной структуры

обеспечивается наличием катиона (Ce^{3+}) большего размера. На существование смеси валентных состояний в структуре CeO_2 указывают данные [10], однако они были оспорены в [11]. При нагреве CeO_2 под вакуумом или при восстановлении H_2 или CO при умеренных температурах относительно легко могут быть получены нестехиометрические оксиды CeO_{2-x} ($0<x<0,5$). Кислородные вакансии являются преобладающими дефектами в CeO_2, что предполагает трансформацию $CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x}$ без изменения структуры. Благодаря окислительно-восстановительным свойствам CeO_2 относительно легко происходит удаление CO, HC и NO при типичных условиях эксплуатации 3-х-маршрутных катализаторов.

Однако в области высоких температур CeO_2 оказывается нестабильным, что проявляется в изменении его текстурных характеристик: величина $\boldsymbol{S}_{уд.}$ CeO_2 составляет 1-3 $м^2/г$ при ~ 1000-1100 K. Поэтому CeO_2 используется в основном в комбинации с другими оксидами. Природа вводимого компонента и его содержание являются определяющими при модифицировании CeO_2. При введении в CeO_2 катионов с большей или меньшей валентностью формируются композиции, характеризующиеся не только повышенной термостабильностью, но и определенными дефектами, а именно [12]:

$$2\ MO + Ce_{Ce} \rightarrow 2\ M_{Ce} + CeO_2 + 2\ V_o;\ \ 2\ M_2O_3 + 3\ Ce_{Ce} \rightarrow 4\ M_{Ce} + 3\ CeO_2 + 2\ V_o$$

где M – 2- или 3-х-валентный катион, Ce_{Ce} – катионы церия в позициях церия в решетке CeO_2, M_{Ce} – катионы введенного металла в позиции церия в решетке CeO_2. Из приведенного видно, что введение трехвалентного катиона приводит к большей мобильности кислорода, чем при введении двухвалентного. CeO_2 может легко вступать в реакцию с диоксидами титана, циркония, с редкоземельными элементами и переходными металлами с образованием соответствующих твердых растворов. Поэтому детально рассмотрено влияние природы и содержания ***M*** (***M*** = Zr, Y, La, Nd, Pr, Mn, Ni, Cu, Pt, Pd, Rh) на формирование физико-химических свойств систем на основе CeO_2.

Литература:

1. Леонов А.И., Андреева А.Б., Келер Э.К. //Сб.: Химия высокотемпературных материалов, Л.: Наука, 1967, с.91-95.
2. Bernal S., Kaspar J., Trovarelli A. //Catal. Today, 1999, V.50, p.175-443.
3. Sohier M.P., Wrobel G., Bonnelle J.P., Marcq J.P. //Appl. Catal., 1992, V.84, p.169.
4. Padeste C., Cant N.W., Trimm D.L. //Catal. Lett., 1993, V.18, p.305.
5. Sanchez M.G., Gazquez J.L. //J. Catal., 1987, V.104, p.120.
6. Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R. // Appl. Catal. A: General, 2002, V.234, p.1.
7. Eigenmann F., Maciejewski M., Baiker A. //Appl. Catal. B: Environ., 2006, V. 62, p. 311.
8. Courcot D., Abi-Aad E., Capelle S., Aboukais A. //Stud. Surf. Sei. Catal., 1998, V.116, p.625.
9. Глушкова В.Б., Сазонова Л.В. // Сб. ”Химия высокотемпературных материалов”, Л.: Наука, 1967, с.83-90.
10. Kotani A., Mizuta H., Jo T., Parlebas J.C. //Solid State Commun., 1985, V.53, p.805.
11. Wuilloud E., Delley B., Schneider W.D., Daer Y. //Phys. Rev. Lett., 1984, V.53, p.202.
12. Cho B.K. //J. Catal., 1991, V.131, p.74.

ПЛ-5

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: bnk@icct.ru

Постоянно возрастающая стоимость нефти и газа диктует необходимость более масштабного вовлечения в глубокую переработку альтернативных источников органического сырья – ископаемых углей и растительной биомассы. Путем химической переработки этих видов твердого сырья можно производить жидкое топливо и практически все важнейшие продукты современной нефтехимии. Однако существенные промышленные технологии ожижения и газификации углей, делигнификации и гидролиза древесины по эффективности уступают процессам нефтепереработки и нефтехимии. Твердое органическое сырье трудно превратить в низкомолекулярные продукты, что приводит к большим капитальным и текущим затратам на его переработку.

Одним из важнейших направлений совершенствования процессов конверсии угля и биомассы является применение катализаторов. Однако возможности традиционного катализа в этой области ограничены такими проблемами, как создание эффективного взаимодействия твердого сырья с катализатором, необходимость поиска оптимальных технологических приемов введения катализатора в реакционную среду, преодоление диффузионных ограничений и дезактивирующего действия компонентов угля и биомассы.

В настоящей лекции рассмотрены применяемые и разрабатываемые подходы в области научных основ подбора катализаторов глубокой переработки твердого ископаемого и возобновляемого органического сырья.

Для целенаправленного подбора катализаторов конверсии твердого органического сырья оказалось полезным использование концепций прямого и опосредованного катализа. В первом случае предполагается реализация непосредственного взаимодействия между катализатором и твердым субстратом. Концепция опосредованного катализа допускает возможность трансляции действия катализатора на твердый субстрат посредством жидких и газообразных реагентов реакционной среды. В этом случае значительно упрощается технологическая реализация

каталитического процесса и удается достичь высокой эффективности каталитического действия при использовании механической смеси или эмульсии смеси дисперсных частиц катализатора и сырья, а также стационарного или псевдоожиженного слоя катализатора.

Наиболее представительный экспериментальный материал накоплен в области каталитического ожижения и газификации угля. Промышленная технология процесса каталитического ожижения угля была реализована в Германии в 40-х годах прошлого века. Затем на опытно-промышленном уровне были разработаны более совершенные каталитические процессы второго поколения (Эйч-Коул, НЭДО и др.). К технологиям каталитической газификации твердого топлива, проходящих опытно-промышленную отработку, относятся следующие: «Эксон» – газификация угля с нанесенным катализатором водяным паром в кипящем слое, «Моултен Солт» – паро-кислородная газификация в расплаве соды, «Патгаз» – газификация в расплаве железа.

Успешно развиваемое направление в подборе катализаторов для процессов термических превращений ископаемых углей связано с применением каталитически активных природных минералов, руд и шлаков, низкая стоимость которых позволяет исключить проблему их выделения и регенерации для повторного использования.

Перспективная для промышленного применения технология газификации твердого органического сырья с одновременным получением топливного газа и синтез-газа основана на интеграции процессов окислительной карбонизации измельченного сырья в псевдоожиженном слое каталитически активного материала с последующей газификацией продукта карбонизации водяным паром при его непрерывной циркуляции между реакторами карбонизации и газификации.

Аналогичные подходы применяются в разработке новых каталитических процессов ожижения биомассы. Однако при подборе катализаторов необходимо учитывать особенности химического состава растительной биомассы, состоящей из полисахаридов и лигнина (полимер ароматической природы).

Рассмотрены проблемы использования катализаторов в процессах облагораживания жидких продуктов из угля и биомассы. Для получения из них моторных топлив возможно применение катализаторов нефтепереработки, состав и текстура которых должны быть адаптированы к органическим жидкостям не нефтяного происхождения.

В лекции приведены примеры успешного подбора катализаторов для процессов получения целлюлозы из древесины, моносахаридов, левулиновой кислоты и ее производных из растительных карбогидратов, а также использования каталитических процессов в технологиях комплексной переработки растительной биомассы в востребованные химические продукты.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ1 ÷ КЛ-5

КЛЮЧЕВЫЕ СЕКЦИОННЫЕ ЛЕКЦИИ

СЕКЦИЯ I:
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

КЛ-I-1

СЕКЦИЯ III:
ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
КЛ-III-1 ÷ КЛ-III-6

КЛ-1

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРИГОТОВЛЕНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ. ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ

Хасин А.А.

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

E-mail: aakhassin@catalysis.ru

В докладе обобщены результаты проведенных в течение последних пяти лет в Лаборатории каталитических превращений оксидов углерода ИК СО РАН исследований методов приготовления ряда оксидных катализаторов, позволяющих обеспечить требуемый катионный и фазовый состав катализатора и соответствие экологическим требованиям. Обсуждается влияние условий их приготовления на фазовый состав катализатора и его каталитические свойства. Эти результаты явились следствием сотрудничества ИК СО РАН и предприятий российской промышленности – ОАО АЗКиОС, ОАО Куйбышевазот и ОАО Тольяттиазот. Основное внимание в докладе уделено решению проблем, возникающих в ходе приготовления Fe-Cr-Cu, Fe-Cr-Mo оксидных катализаторов, а также Ni-Cr, Cu-Zn-Cr оксидных предшественников катализаторов.

Известно, что все обсуждаемые катализаторы могут быть получены надежным методом осаждения гидроксосоединений из растворов соответствующих нитратов и последующей термообработкой гидроксосоединений с получением совместных оксидов. Добавим, что образование именно совместных оксидов является необходимым требованием к фазовому составу катализатора. Метод соосаждения, безусловно, обеспечивает наибольшую полноту взаимодействия, по сравнению с методами смешения или нанесения пропиткой. Однако метод осаждения из растворов нитратов не всегда используется в промышленной практике. Основной причиной является дороговизна нитратов в качестве сырья, низкое содержание собственно нитрата в коммерчески доступных кристаллогидратах, что дополнительно удорожает транспортировку сырья к месту производства; а также сложность в организации экологически чистого процесса приготовления нитратов из металлов в связи с образованием токсичных оксидов азота.

В результате, при приготовлении Fe-Cr-Cu катализаторов среднетемпературной паровой конверсии CO используют осаждение гидроксида железа из раствора сульфата, длительный гидролиз полученного гидроксида для удаления сульфат-аниона, пропитку

раствором хромового ангидрида и его прокаливание. Очевидные недостатки этого метода заключаются в сложности полного удаления серы, являющейся ядом для катализатора следующей стадии получения водорода (НТК), сложности полного восстановления хрома (VI) и обеспечения глубокого взаимодействия Cr^{3+} с оксидом железа.

Полнота восстановления хрома (VI) совершенно необходима, как для обеспечения высокого качества катализатора, так и с точки зрения экологической безопасности. В известной технологии приготовления Ni-Cr катализатора дополнительно введена стадия восстановления хрома (VI) этиловым спиртом, требующая высокой дисциплины производства.

Проведенные нами исследования показали, что проблема может быть решена путем эффективного приготовления растворов нитратов Cr^{3+} и Ni^{2+} или Fe^{3+} и/или Cu^{2+} из хромового ангидрида, соответствующих металлов (металлического никеля, меди и чугуна) и азотной кислоты. Например, при определенных условиях растворение Ni и восстановление Cr^{6+} протекает в одну технологическую стадию по брутто-реакции:

$$3\ Ni + H_2Cr_2O_7 + 12\ HNO_3 = 3\ Ni(NO_3)_2 + 2\ Cr(NO_3)_3 + 7\ H_2O,$$

представляющей собой каталитическую окислительно-восстановительную реакцию между Ni^0 и Cr^{6+}, катализатором которой выступает нитрат анион NO_3^-. На первой стадии каталитического цикла, металлический никель окисляется азотной кислотой и образуются анионы NO_2^-. Бихромат анион $(Cr_2O_7)^{2-}$, образующийся при растворении хромового ангидрида в кислой среде, способен взаимодействовать с анионами NO_2–, при этом Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+}, а нитрит-анион окисляется до нитрата. Эта реакция является второй стадией каталитического цикла окислительно-восстановительного взаимодействия Cr^{6+} и Ni^0 в кислой среде и замыкает его. Взаимодействие нитрит-аниона с бихромат-анионом термодинамически благоприятно, протекает быстро и до полного исчезновения хрома (VI) в растворе и не допускает образования сколь-либо значительного количества оксидов азота. Более того, химизм взаимодействия металлического никеля, хрома (VI) и азотной кислоты даёт нам надежный индикатор полноты восстановления хрома (VI) – как только достигается полное взаимодействие хрома (VI), образующийся нитрит-анион начинает разлагаться с выделением оксидов азота, легко наблюдаемых как визуально, так и датчиками газоанализаторов. Таким образом, предлагаемый метод приготовления обеспечивает простой и надежный способ контроля полноты восстановления Cr6+ на стадии приготовления растворов.

В случае приготовления Fe-Cr-Cu и Fe-Cr-Mo катализаторов, восстановление хрома может быть осуществлено путем окислительно-восстановительного взаимодействия Fe^{2+} и Cr^{6+}. Причем в случае Fe-Cr-Mo катализатора, катализатором окислительно-восстановительной реакции восстановления Cr^{6+} двухвалентным железом могут

выступать молибдат-анионы (в каталитическом цикле происходит изменение степени окисления молибдена $Mo^{6+} \leftrightarrow Mo^{5+}$), что позволяет отказаться от использования азотной кислоты и предложить метод с использованием уксусной кислоты, в котором не требуется стадии отмывки.

Результаты этих исследований химизма взаимодействия металлов с хромовым ангидридом позволили решить проблему относительно дешевого, экологически чистого и технологичного получения растворов солей (нитратов или ацетатов), которые могут быть использованы для приготовления предшественников оксидных катализаторов, содержащих преимущественно совместные оксиды или оксогидроксосоединения. Оказалось, что полнота взаимодействия компонентов на стадии осаждения чрезвычайно сказывается на каталитических свойствах катализаторов. Так, полнота взаимодействия Cr^{3+}, Fe^{3+} (а также – отсутствие сульфат-аниона) играет ключевую роль в стабилизации оксо-гидроксо-структур (частично гидратированных оксидов) Fe-Cr со структурой гидрогематита, в том числе – промотированных катионами меди. Это метастабильное состояние оказалось многократно более активным в реакции паровой конверсии CO, чем традиционные катализаторы со структурой гематита, и термостабильно до температур 420 ^{o}C. При более высоких температурах гидрогематит переходит в гематит, и в дальнейшем катализатор не отличается от традиционного. Как следствие, разработан катализатор и способ его приготовления, обеспечивающий возможность проведения стадии СТК в адиабатическом слое со стартовой температурой 300 ^{o}C и даже ниже (по лабораторным испытаниям на таблетках 5x5 – со стартовой температурой 280 ^{o}C) и обеспечивающий достижение равновесной конверсии при временах контакта на 30-40 % меньших, чем традиционный катализатор.

Достижение полноты взаимодействия компонентов на стадии осаждения позволило (в каждом случае – по-своему) достичь показателей, превышающих современный промышленный уровень, и для других катализаторов – Ni-Cr катализатора гидрирования, Fe-Cr-Mo катализатора окисления метанола. Эти результаты также обсуждаются в докладе.

Таким образом, разработаны научные основы приготовления ряда высокоэффективных оксидных катализаторов из металлов, определен химизм процессов, приводящих к полному взаимодействию компонентов в оксо- и гидроксо- соединениях-предшественниках. Созданы предпосылки к созданию опытно-промышленных технологий производства катализаторов на предприятиях Российской федерации.

Работы выполнены в ИК СО РАН в 2005-2008 годах, в том числе – в сотрудничестве и при финансовой поддержке со стороны ОАО АЗКиОС и ОАО Тольяттиазот.

КЛ-2

ГЕТЕРО- И ГОМОЯДЕРНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ И СПЛАВЫ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ: НОВЫЙ ПОДХОД К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ КАТАЛИЗА

Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е.

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

E-mail: ilya.moiseev@mail.ru

Предложен новый подход к синтезу биметаллических гетерогенных катализаторов, основанный на использовании гетероядерных комплексов, в которых атом палладия и «дополнительный» металл связаны карбоксилатными мостиками. В качестве прекурсоров синтезирован ряд кристаллических гетеробиметаллических комплексов из $Pd_3(OOCMe)_6$ и ацетатов или пивалатов «дополнительных» металлов II и III групп (Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}). Все соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Во всех комплексах атом палладия прочно координирован четырьмя карбоксилатными группами и «дополнительным» металлом, образующими фактически тетрадентатный лиганд. Расстояние Pd–атом «дополнительного» металла (2.46–2.68 Å для 3d металлов и 3.20–3.40 Å для 4f металлов) близки к сумме ковалентных радиусов. Такое связывание благоприятно для возникновения прочных связей между компонентами при термолизе или восстановлении таких гетероядерных комплексов, что позволяет надеяться на получение гетерометаллических нанокластеров и наноразмерных интерметаллидов для катализа.

Исследование термолиза нанесенных и ненанесенных комплексов типа $Pd^{II}(\mu\text{-}OOCMe)_4M^{II\text{-}III}L$ (M = Zn, Co, Ni, Ba, Ce, Eu; L = OH_2, NCMe, HOOCMe) в контролируемой атмосфере (H_2/He, воздух, Ar) с помощью методов DTA-TG, XRD, XANES, и EXAFS показало, что все комплексы легко претерпевают восстановление в мягких условиях (150–250 C, 5–10 % H_2/He), образуя либо наноразмерные интерметаллиды (Pd-Zn, Pd-Co), либо нанокомпозиты на основе Pd и оксида (CeO_2) или карбоната ($BaCO_3$) «дополнительного» металла.

Возможности и преимущества этого подхода продемонстрированы на примере приготовления катализатора для гидрирования ацетилена в этилен, наноразмерный интерметаллид PdZn, из гетеробиметаллического комплекса $Pd(\mu\text{-}OOCMe)_4Zn(OH_2)$.

КЛ-3

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Шакун А.Н.

ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар

E-mail: info@nefthim.ru

Процессы каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций получили применение в мировой нефтепереработке после второй мировой войны, когда развитие автомобильной техники потребовало повышения октанового числа прямогонных бензиновых фракций.

В бывшем СССР и России история развития этих процессов имеет свои особенности. Процесс каталитического риформинга начал внедряться в 50-х годах предыдущего столетия, а процесс изомеризации легких бензиновых фракций стал реально востребован на нефтеперерабатывающих предприятиях только в 90-х годах.

К настоящему времени технологии процессов риформинга и изомеризации многократно претерпевали изменения и развитие. Совершенствовались технологические схемы, оборудование, оптимизировались параметры процессов. Но существенное улучшение процесса происходило лишь в том случае, когда создавались новые, более эффективные катализаторы. Таким образом, история развития процессов риформинга и изомеризации – это, прежде всего, история совершенствования катализаторов.

В свою очередь, существует обратная связь. Очередной этап совершенствования катализаторов начинается по мере возникновения новых требований к процессу.

В последние годы возникли новые требования к процессам риформинга и изомеризации. Они обусловили введение жестких стандартов на товарные автобензины.

Таблица 1

Наименование показателя	**Стандарты на автобензины**		
	Евро-3	**Евро-4**	**Евро-5**
Содержание бензола, % об.	**1,0**	**<1,0**	**<1,0**
Содержание ароматических углеводородов, % об.	**<42**	**<35**	**<35 (30)**
Содержание олефинов, % об.	**<18**	**<14**	**<14**
Содержание оксигенатов, % об. O_2	**≤2,7**	**≤2,7**	**≤2,7**
Содержание серы, ppm	**<150**	**<50**	**≤10**
Давление насыщенных паров, кПА	**≤60**	**≤60**	**≤60**
Содержание фракций, выкипающих до 100 ^{o}C, % об.	**46**	**46-71**	**46-71**

Следствием введения новых стандартов является резкое повышение требований и к технологиям риформинга, и к технологиям изомеризации. И как всегда основная тяжесть выполнения этих требований возлагается на катализаторы.

Основные современные требования к катализаторам риформинга (для установок со стационарным слоем) сводятся к следующему:

1. Высокая стабильность, позволяющая обеспечивать октановое число риформата в переделах 96-98 пунктов (ИМ) в течение 2 - 3 лет без регенерации. Это требование вытекает из перехода нефтепереработки на выпуск, в основном, только высокооктановых товарных автобензинов. Поэтому октановый фонд на заводах необходимо постоянно держать на высоком уровне. А поскольку каталитический риформинг бензиновых фракций остается основным базовым процессом для производства автобензинов, снижение октанового числа в течение запланированного пробега недопустимо.

2. Высокая селективность. В настоящее время это понятие для катализаторов риформинга существенно расширяется. Кроме высокого выхода катализата (85-90 %) появились требования по минимизации образования бензола и снижения концентрации ароматических углеводородов за счет увеличения изомеризующей активности. Сформулированы конкретные требования – содержание бензола в катализате не должно превышать 1,5% об., а содержание ароматических углеводородов не более 60% об. Такие концентрации позволяют за счет разбавления изомеризатом и другими неароматическими компонентами снижать содержание бензола и ароматических углеводородов до требований Евро-3 и Евро-4.

3. Большой общий срок службы катализатора (8 - 10 лет) и уменьшение содержания платины. Эти требования обусловлены значительным ростом цен на драгметаллы и

катализаторы в целом. Поэтому вклад цены катализатора в себестоимость продукции существенно вырос.

Еще более высокую актуальность в условиях введения новых требований на автобензины приобретает вопрос совершенствования катализаторов изомеризации.

До недавнего времени в мировой нефтепереработке использовались 2 типа катализаторов изомеризации легких бензиновых фракций – цеолитные и на основе хлорированного оксида алюминия. Но после введения новых стандартов стало понятно, что цеолитные катализаторы не могут обеспечивать современные требования. Это обусловлено недостаточно высокой глубиной изомеризации пентанов и особенно гексанов в температурной области 250 – 280 ^{o}C, в которой работают цеолитные катализаторы. Поэтому октановое число изомеризата «за проход» не превышает 76 - 77 пунктов по моторному методу, а схемы с рециклом низкооктановых изомеров становятся экономически невыгодными.

Что касается хлорированных катализаторов, то они обладают рядом других недостатков:

- высокая чувствительность к микропримесям серы, азота и воды;
- необходимость постоянной подачи хлорорганического соединения для восполнения потери хлора в катализаторе;
- безвозвратная потеря активности при нарушениях технологического режима.

На современном этапе можно сформулировать следующие требования к катализаторам изомеризации:

- Способность работать в низкотемпературной области (100 – 150 ^{o}C) и обеспечивать высокую глубину изомеризации «за проход» (октановое число 83 – 84 пункта по исследовательскому методу);
- Высокая устойчивость к микропримесям каталитических ядов;
- Регенерируемость и большой срок службы (8 – 10 лет);
- Способность перерабатывать утяжеленное сырье с высоким содержанием гексанов. Возможность вовлечения в сырье бензола.

Последние российские разработки позволяют выполнять практически все современные требования.

Разработана новая серия катализаторов риформинга RU. Катализатор марки RU-125 успешно эксплуатируется на 2-х установках риформинга компании ТНК-ВР.

Для изомеризации легких бензиновых фракций разработан оксидный сульфатированный катализатор СИ-2. Катализатор внедрен и успешно эксплуатируется на 6-ти промышленных установках, еще 6 установок находятся на стадии проектирования.

КЛ-4

ТВЕРДОКИСЛОТНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ: ПУТЬ ОТ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИЧИН БЫСТРОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПРОЦЕССА

Лавренов А.В., Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: lavr@ihcp1.oscsbras.ru

Активная разработка твердокислотных катализаторов алкилирования началась в конце 1960-х – начале 1970-х годов. За истекшее время в качестве катализаторов алкилирования изобутана алкенами были рассмотрены самые различные твердые системы, включая гетерогенизированные жидкие кислоты, цеолиты, ионнообменные смолы, гетерополикислоты, анион-модифицированные оксиды металлов. Главной сложностью на пути промышленного использования подобных катализаторов процесса алкилирования является их очень быстрая дезактивация, которая связана с образованием ненасыщенных высокомолекулярных углеводородов, блокирующих пористую структуру и поверхностные активные центры твердого тела.

В данной работе на примере одной из типичных кислотных систем – сульфатированного диоксида циркония – рассмотрен ход дезактивационных процессов, развивающихся при алкилировании. Показано, что с точки зрения характера протекающих реакций превращения исходных углеводородов (изобутана и бутенов), весь отрезок времени, в течение которого фиксируется активность твердого катализатора алкилирования, условно может быть разбит на три периода, плавно сменяющих друг друга. Начальный период работы катализатора алкилирования характеризуется неселективным превращением исходного сырья и выходом продуктов C_{5+}, превышающем величину 2,04 г $г^{-1}$, которая отвечает стехиометрии алкилирования. В наибольшей степени такое развитие процесса связанно с избыточным для алкилирования расходованием изобутана за счет его самоалкилирования. При этом состав получающихся жидких углеводородов оказывается обогащен изоалканами C_5-C_7, а в качестве дополнительного продукта образуется н-бутан. Вторая временная фаза процесса может быть отнесена к собственно протеканию алкилирования изобутана бутенами и характеризуется типичными значениями показателей для этой реакции. В частности, выходом жидкого алкилата, находящегося в пределах от 1,9 до 1,6 г $г^{-1}$ и массовой долей изоалканов C_8 в составе продуктов C_{5+} не менее 80 мас%.

Наступление третьего периода превращений связано с полной дезактивацией катализаторов в алкилировании, т.е. прекращением превращения изобутана и сохранением активности в реакциях сопряженной олигомеризации бутенов. Результатом протекания сопряженной олигомеризации является образование широкого набора изоалканов C_5-C_8, качественно идентичных типичным продуктам алкилирования изобутана бутенами. Уже на начальном этапе алкилирования быстро образуются углеводородные соединения полиеновой, а так же алкилцикло-пентадиеновой природы, которые по мере дезактивации катализатора накапливаются на его поверхности.

С привлечением литературных данных установлена общность характера дезактивации различных твердокислотных катализаторов алкилирования, связанная с единой природой их действия и механизма процесса. При этом показано, что несмотря на значительные усилия, приложенные исследователями к изучению механизма алкилирования, к оптимизации кислотных и структурных свойств твердых катализаторов, обеспечение стабильности работы их до сих пор остается принципиально нерешенной проблемой. Поэтому, начиная с середины 1990-х годов и по настоящее время, основные усилия в области алкилирования направляются не столько на попытки совершенствования собственно твердых катализаторов, а на создание технологий алкилирования, изначально ориентированных на эксплуатацию “короткоживующей” системы. В силу этого ключевым моментом разработок процессов твердофазного алкилирования стал подбор эффективных процедур регенерации катализаторов.

На сегодняшний день наиболее распространенное решение проблемы более быстрой дезактивации твердых катализаторов по сравнению с жидкокислотными и их регенерации решаются путем организации работы катализатора в связанной системе реактор-регенератор и применением гидрогенизационных и экстракционных процедур восстановления активности, для которых используют водород и исходный изобутан. В рамках такой концепции организации непрерывного процесса твердофазного алкилирования целый ряд зарубежных компаний разрабатывают варианты алкилирования, альтернативные жидкокислотным процессам. Основными из них являются фирма UOP (процесс Alkylene); фирмы ABB Lummus Global, Akzo Nobel Catalysts, Fortum Oil and Gas (процесс AlkyClean); фирмы LURGI и Sud-Chemie AG (процесс EUROFUEL); фирма Exelus Inc. (технология ExSact). Реальность ближайшего внедрения твердофазного алкилирования в промышленную практику подкрепляется той же фирмой UOP, которая в начале 2005 г. объявила о коммерциализации своей системы алкилирования Alkylene на твердом катализаторе.

КЛ-5

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ

Пахомов Н.А.

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

E-mail: pakhomov@catalysis.ru

Катализаторы на основе нанесенного оксида хрома широко используются для процессов полимеризации, гидрирования - дегидрирования, изомеризации, ароматизации, парциального окисления, $DeNO_x$ реакции, дегидрохлорирования и др. из-за специфических характеристик оксидных состояний хрома на поверхности носителей, включая степень окисления, координационное окружение, степень полимеризации, фазовый состав и дисперность активных частиц [1]. Это многообразие нанесенного состояния оксида хрома привело к обширным фундаментальным исследованиям по определению параметров, позволяющих управлять молекулярной структурой оксида хрома на поверхности катализатора, и созданию теоретических и экспериментальных научных основ целенаправленного синтеза катализаторов с заданными свойствами. Однако для перечисленных выше реакций, существенно различающихся механизмом их протекания и условиями проведения, часто требуются различные состояния нанесенных частиц хрома, что достигается различным типом используемого носителя, введением различных модифицирующих добавок, варьированием условий приготовления, термоактивации и эксплуатации катализаторов. В этой связи даже для достаточно простой каталитической системы, состоящей их оксида хрома и обычно оксидного носителя, можно сформулировать только достаточно общие подходы к ее приготовлению, а специфика проводимой реакции может приводить к преобладанию специфических подходов синтеза активных центров над общими подходами.

В ряду большого количества нанесенных оксиднохромовых систем Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторы дегидрирования низших С3-С5 парафинов занимают особое место. В первую очередь это связано с промышленной важностью получаемых при дегидрировании продуктов – олефинов и диолефинов, которые используются для получения синтетических каучуков, полимеров, компонентов топлив и других

химически ценных веществ. Несмотря на то, что в последние два десятилетия интенсивно развиваются процессы дегидрирования на основе нанесенных Pt-Sn катализаторов, в настоящее время по-прежнему более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования парафинов, а в России на сто процентов, приходится на Cr_2O_3/Al_2O_3 системы. При этом в промышленных процессах используются два типа катализатора [2, 3]:

1. Гранулированные катализаторы для дегидрирования в стационарном слое при пониженном парциальном давлении: процесс Катофин для дегидрирования изобутана и пропана и процесс Катадиен для дегидрирования н-бутана в бутадиен.

Микросферические катализаторы для процесса дегидрирования изобутана, изопентана или пропана в кипящем слое (процесс Ярсинтез).

2. Второй особенностью Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторов дегидрирования является тот факт, что, несмотря на более чем семидесятилетний период их интенсивного исследования и промышленного использования, вопрос о природе активного компонента и активных центров в этих катализаторов по-прежнему остается предметом многочисленных дискуссий. В этой связи данный случай является ярким примером того, что разработка, промышленное внедрение и усовершенствование катализаторов были осуществлены и осуществляются на основе эмпирических исследований, а способы и технология приготовления лучших марок промышленных Cr_2O_3/Al_2O_3 катализаторов являются коммерческой тайной фирм-производителей. В настоящем докладе сделан критический анализ фундаментальных исследований по определению различных состояний нанесенного оксида хрома в катализаторах, их роли в реакции дегидрирования и изменений в процессе эксплуатации. На основании приведенного анализа сформулированы основные факторы и параметры, которые позволяют управлять синтезом различных состояний нанесенного оксида хрома, и сделана попытка связать эти факторы и параметры с описанными в патентной и научной литературе методами приготовления данных катализаторов.

В докладе подчеркивается, что среди многочисленных факторов, от которых зависит состояние нанесенного оксида хрома, решающую роль играют различные типы взаимодействия оксидных состояний хрома с поверхностью и объемом носителя, реализующиеся в процессе приготовления, термоактивации и эксплуатации катализатора. В этой связи фазовый состав и текстурные характеристики используемого алюмооксидного носителя могут играть одну из ключевых ролей в получении высокоактивных и селективных катализаторов. Однако, несмотря на этот,

казалось бы, очевидный факт, именно вопросам синтеза носителя с заданными характеристиками для данных катализаторов в научной литературе уделяется наименьшее внимание. В этой связи во второй части настоящего доклада рассматривается разработанный в Институте катализа СО РАН унифицированный подход к приготовлению алюмооксидного носителя и катализатора, основанный на использовании в качестве исходного вещества продуктов термоактивации гиббсита [4]. Метод термоактивации основан на импульсном нагреве гиббсита при температурах 350-600 ^{o}C, приводящем к образованию рентгеноаморфного продукта [5]. Данный продукт обладает высокой химической активностью и способностью регидратироваться в определенных условиях с образованием «активных» гидроксидов алюминия. Получение данного продукта можно осуществлять методом термохимической активации (ТХА) в проточном флаш-реакторе [5] или в новом, модернизированном варианте методом центробежной термоактивации (ЦТА) на установке «Цефлар» [6] .

Выбор фазового состава, текстурных и прочностных характеристик и метода грануляции исходного алюмооксидного носителя определяется в первую очередь типом процесса, в котором эксплуатируется алюмохромовый катализатор и природой дегидрируемого углеводорода. Нами показано, что основными параметрами, позволяющими регулировать характеристики носителя являются условия осуществления двух основных стадий его получения: стадии термоактивации гиббсита и последующей стадии гидратации термоактивированного продукта. Для каждого конкретного катализатора преобладающую роль могут играть условия проведения одной из этих стадий либо совокупность многих параметров. Так, при исследовании закономерностей формирования микросферического катализатора для дегидрирования в кипящем слое нами было найдено, что при переходе от промышленного флаш-продукта к продукту ЦТА при сохранении остальных параметров приготовления и состава катализатора постоянными удается повысить выход изобутилена и селективность в реакции дегидрирования изобутана от 2 до 5 абс.% по сравнению с промышленными катализаторами. Это позволяет в свою очередь снизить температуру дегидрирования на 2о ^{o}C, повысив при этом селективность процесса. Необходимо отметить, что разработанный катализатор обладает более высокой устойчивостью каталитической активности к дезактивации коксовыми отложениями. Уровень повышения активности в свою очередь зависит непосредственно от режима процесса «Цефлар»: температура процесса, время контакта и др. Дополнительным фактором

увеличения активности и селективности катализатора является изменение его химического состава за счет введения промотирующих и модифицирующих добавок. В докладе приведены результаты исследования комплексом физико-химических методов формирования фазового состава, текстурных и морфологических характеристик носителя и катализатора на различных этапах их приготовления и эксплуатации.

На микросферический Cr_2O_3/Al_2O катализатор, приготовленный с использованием продукта ЦТА, получен патент РФ [7], а его производство под маркой КДМ в настоящее время освоено в опытно-промышленном масштабе на ЗАО «Алтайлюминофор» Институтом катализа СО РАН совместно с компанией ОАО «АКРП». В 2007 г. новый катализатор КДМ успешно прошел опытно-промышленные испытания на ООО «Тобольск-Нефтехим» СИБУР Холдинг.

При приготовлении гранулированных катализаторов для процессов в стационарном слое при разработке технологии приготовления носителя важную роль играет природа дегидрируемого компонента. Для катализатора одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен в виде экструдатов предъявляются очень жесткие требования как к фазовому составу носителя, так и его пористой структуре. Нами было показано, что это должен быть γ-Al_2O_3 с величиной поверхности около 100 $м^2/г$ и оптимальном соотношении объема мезо-, макро- и транспортных пор. Таких характеристик удается достигнуть регулированием условий гидратации продукта ТХА, сочетая мягкий синтез псевдобемита, как связующего, и более жесткий гидротермальный синтез для получения крупнокристаллического бемита. Требования к носителю для дегидрирования изобутана и пропана более мягкие и здесь возникает возможность осуществить процесс синтеза носителя практически по полностью безотходной технологии методом окатывания порошков продуктов ТХА и ЦТА на тарельчатом грануляторе с последующей гидратацией сферических частиц в парах воды. По данным лабораторных испытаний образцы алюмохромового катализатора, приготовленные на усовершенствованном носителе, по своим каталитическим характеристикам в реакции дегидрирования изобутана и пропана (процесс Катофин) совпадают с показателями лучших импортных катализаторов, испытанных в сопоставимых условиях.

КЛ-I-1

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА. РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА

Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: belyi@ihcp1.oscsbras.ru

Более 20 лет в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН проводились фундаментальные исследования по изучению устройства катализаторов риформинга. Полученные представления о составе активной поверхности послужили основой для создания промышленных катализаторов серии ПР. Уровень качества промышленных катализаторов при их производстве определяется степенью соответствия состояния и возможностей технологического оборудования разработанным научным представлениям оптимального устройства катализаторов. На основе полученных разработок оптимального устройства катализаторов, методики синтеза и нанесения активного компонента были разработаны и внедрены новые технологии производства. Производство новых катализаторов было освоено в период 1992÷2007 гг. на ЗАО «Промышленные катализаторы» и ОАО «Ангарский ЗКиОС». Результатом этих работ явилось широкое внедрение полиметаллических катализаторов риформинга серии ПР на предприятиях России и Украины. Новые катализаторы марки ПР-51, ПР-71 за весь период были поставлены на 5 нефтеперерабатывающих заводов в количестве более 300 тонн. С их использованием перерабатывается около 3 млн. тонн прямогонных бензинов. Катализаторы эксплуатируются на установках риформинга по бензиновому и по ароматическому вариантам. Опыт эксплуатации катализатора ПР-51 показал возможность получения бензина с ИОЧ =95-97 и длительностью рабочего цикла не менее одного года. Данные промышленной эксплуатации ПР-51 по ароматическому варианту показали длительность рабочего цикла 2 года, при этом ресурс катализатора используется примерно наполовину.

Дальнейшие изучения и совершенствования катализаторов риформинга позволили выпустить новую марку полиметаллического катализатора ПР-71, освоить его эксплуатацию на Лисичанском, Рязанском и Саратовском НПЗ, с различной мощностью установок. Новый катализатор позволил производить риформинг – бензин с ИОЧ =96-98 пунктов и длительностью межрегенерационного цикла до 2 лет.

Накопленный более чем 15-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-50, ПР-51 и ПР-71, показал, что катализаторы серии ПР продемонстрировали более высокую селективность, чем обычные катализаторы среднеевропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3 - 5 % масс. с октановым числом ИОЧ= 95÷97, повышении (на 3÷5 %) концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов.

Дальнейшие разработки ИППУ СО РАН позволили обнаружить возможность совместной переработки углеводородных газов C_3-C_4 и бензиновой фракции C_6-C_{11} с увеличением выхода высокооктанового компонента моторных топлив (процесс Биформинг) [1-3].

Данные пилотных испытаний нового катализатора и процесса были использованы для разработки проекта и модернизации типовой промышленной установки риформинга, мощностью по бензину 300 тыс. тонн в год. В условиях фиксированного пробега установки, было вовлечено в переработку 4,3% масс. пропан – бутановой фракции к массе бензиновой фракции. Достигнуто увеличение выхода высокооктанового биформата с ИОЧ – 95 п. на 3% масс., что эквивалентно увеличению производительности установки на 9,0 тыс. тонн в год.

В настоящее время ИППУ СО РАН проводит работы по освоению опытно – промышленного производства катализаторов биформинга с целью подготовки промышленного производства в 2009 – 2010 гг.

Литература:

1. Белый А. С.//Кинетика и катализ/ Т. 46, № 5, 2005 стр. 1-9.
2. Белый А. С.//Кинетика и катализ/ 2008 г. (в печати)
3. Международная заявка PCT/RU2006/ 000066, № публикации WO 2007/091912 A1 от 16.08.2007.

КЛ-III-1

О ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Богдан В.И.

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 ^{o}C.

В последние 10-15 лет сверхкритические флюиды, в основном сверхкритический CO_2, применяют в качестве растворителей при проведении каталитических реакций. Это способствует увеличению времени жизни катализаторов благодаря уникальной растворяющей способности сверхкритического растворителя [1-3].

Каталитические превращения углеводородов, включающие реакции изомеризации, алкилирования, олигомеризации, крекинга, ароматизации, нами были исследованы на различных твердокислотных катализаторах в реакторе проточного типа. 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8, программы Президента РФ по ведущим научным школам (НШ-5746.2006.3) и гранта РФФИ 07-03-00299-а.

Литература:

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.

КЛ-III-2

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Крутько Н.П.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Беларусь

E-mail: secretar@igic.bas-net.by

Нефтеперерабатывающая промышленность Республики Беларусь представлена двумя предприятиями – ОАО «Нафтан» и ОАО «Мозырский НПЗ».

До модернизации основной продукцией нефтеперерабатывающих заводов Беларуси были автомобильные бензины, дизельное топливо, сырье для нефтехимических предприятий, смазочные масла и мазут. Глубина переработки нефти составляла около 50 %.

После распада СССР на белорусских НПЗ проводится коренная модернизация с целью повышения конкурентоспособности продукции, увеличения глубины переработки нефти и выхода светлых нефтепродуктов.

В 1996-2004 гг. в ОАО «Нафтан» введены в эксплуатацию: установка по вакуумной перегонке мазута мощностью 1,8 млн т в год, две установки - висбрекинга и термокрекинга, комплекс гидрокрекинга вакуумного газойля мощностью 900 тыс. тонн в год. Также реконструированы установки: каталитического риформинга, что позволило расширить ассортимент автомобильных бензинов и улучшить их качество, гидроочистки дизельного топлива под процесс мягкого гидрокрекинга.

Масштабная реконструкция проведена и в ОАО «Мозырский НПЗ». Модернизованы установка каталитического риформинга, в результате чего на 67% увеличен выпуск высокооктановых бензинов; установки гидроочистки, что позволило предприятию выпускать дизельное топливо с содержанием серы 0,05 и 0,035 %; секция гидроконверсии вакуумного газойля мощностью 1,5 млн. т, что позволило получать вакуумный газойль – сырье для каталитического крекинга – с содержанием серы менее 0,1%. Наряду с этим введены в эксплуатацию установка вакуумной перегонки мазута мощностью 1,8 млн. т, установка висбрекинга, что позволило увеличить глубину переработки нефти, снижая производство мазута и наращивая выход автомобильных бензинов и дизтоплива; установка каталитического крекинга.

Среди факторов, определяющих дальнейшее развитие отечественной нефтепереработки являются снижение качества нефтяного сырья, жесткие

экологические требования к моторным топливам и маслам, несоответствие бензинов требованиям европейских стандартов ЕВРО-4 и ЕВРО-5 по содержанию суммарной ароматики, а дизельного топлива – требованиям стандарта ЕВРО-5 по содержанию полициклической ароматики, цетановому числу и фракционному составу.

Инвестиционная программа ОАО «Нафтан» включает в себя четыре блока: первый – увеличение объемов переработки углеводородного сырья за счет реконструкции установки по первичной переработке нефти АТ-8 и всей последующей технологической цепочки, что позволит предприятию перерабатывать до 13 млн. т нефти в год; второй блок предусматривает углубление переработки нефти до 90-92 %, для чего, в частности, предстоит ввести в эксплуатацию установку замедленного коксования и реконструировать и построить ряд новых технологических объектов; третий блок направлен на повышение качества выпускаемой продукции, что предполагает реконструкцию установок гидроочистки, риформинга и установки среднетемпературной изомеризации.

Не менее серьезная и напряженная работа предстоит и ОАО «Мозырский НПЗ». Программа развития предприятия на 2005-2012 годы направлена на увеличение объемов переработки сырья до 12 млн. т в год, углубление переработки нефти до 92,5%, снижение выхода мазута. Она предусматривает ввод в эксплуатацию установки по гидроочистке дизельного топлива, что позволит выпускать дизельное топливо с ультранизким содержанием серы менее 0,001%, комплекса по производству бензола (мощностью 60 тыс. т в год), за счет чего содержание бензола в бензинах будет менее 1 %, установки алкилирования мощностью 320 тыс. т в год, внедрение схемы раздельной переработки нефти, что даст возможность выпускать бензины стандарта ЕВРО-4, установок изомеризации для получения высокооктановой добавки (изомеризата) и гидрообессеривания бензина каталитического крекинга, установки по производству водорода для гидробессеривания дизельного топлива, установки гидроочистки дизельного топлива для получения продукции стандарта ЕВРО-5, установки по получению параксилола для ОАО «Могилевхимволокно» производительностью 120 тыс. т в год; установки гидрокрекинга тяжелых остатков.

В результате, начиная с 2011 года, мощности наших нефтеперерабатывающих заводов увеличится с 22 до 25 млн. т нефти в год. С 70 до 92 % вырастет глубина переработки нефти, и увеличится выпуск высококачественной продукции, которая будет отвечать требованиям ЕВРО-4 и ЕВРО-5.

КЛ-III-3

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Боронин А.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
E-mail: boronin@catalysis.ru

Каталитическая переработка углеводородного сырья приобретает в наши дни все большее фундаментальное и практическое значение. Среди фундаментальных проблем, связанных с каталитической переработкой углеводородного сырья, одной из основных является проблема дезактивации катализаторов вследствие процессов зауглероживания (коксообразования) поверхности активного компонента, в качестве которого выступают платиновые металлы в их диспергированной форме и закрепленные на поверхности носителей.

Изучение природы углеродных отложений и установление механизмов коксообразования создает научный фундамент для нахождения путей снижения скорости зауглероживания платиновых катализаторов продуктами разложения углеводородов и оптимизации условий регенерации дезактивированных катализаторов. Прогресс в этом направлении зависит во многом от исследований с помощью современных физических методов исследования поверхности на хорошо структурированных образцах платины, включая монокристаллические, так как их применение позволяет проводить изучение влияния электронной и геометрической структуры поверхности на состояние углеродных отложений. Однако до сих пор не достигнуто полное понимание природы углеродных отложений (кокса) и механизмов образования элементарного углерода на платине даже на уровне монокристаллических образцов. Кроме того, при исследовании реальных каталитических систем и их дезактивации при воздействии углеводородов, как правило, рассматриваются последние этапы зауглероживания, а цепь химических процессов, происходящих на первых и последующих этапах непосредственно на активном компоненте, остается невыясненной. В этой связи установление всех этапов процесса зауглероживания и стадий образования промежуточных частиц во многом может определить технологические пути создания катализаторов, стабильно работающих в углеводородной среде.

КЛ-III-3

В данной работе на основе полученных экспериментальных результатов с привлечением литературных данных рассматриваются этапы взаимодействия легких углеводородов на поверхности моно- и поликристаллических образцов платины, а также пленок, порошков и черней. В качестве модельных углеводородов используются легкие углеводороды: метан, этилен, пропан и др. Используя основные грани монокристалла платины с различной ориентацией (111), (110), (100), детально рассмотрены стадии взаимодействия и последовательного разложения углеводородов до элементарных форм углерода и водорода.

Экспериментальные данные, приводимые в данной работе, получены с применением методов "Surface Science", наиболее информативных при исследовании процессов зауглероживания на металлах и установления структур и форм отлагающегося углерода: РФЭС, РОЭС, ДМЭ, HREELS, IRAS, СТМ, ТПР и других. Кратко обсуждаются их возможности, преимущества и недостатки в отношении исследования взаимодействия углеводородов и механизмов отложения углерода на металлах.

В работе рассматриваются реконструктивные особенности и динамические свойства открытых граней платины (110), (100) при взаимодействии с углеводородами, и предлагается механизм образования углеродных отложений, основными особенностями которого является ступенчатый распад углеводородов вплоть до элементарного углерода и модификация поверхности платины за счет внедрения атомов углерода в приповерхностный слой с образованием адсорбционных слоев сэндвичевой структуры. В отличие от открытых граней распад углеводородов на плотноупакованной грани (111) происходит более эффективно без модификации поверхности.

Важным этапом процесса зауглероживания является этап уплотнения углеродного слоя элементарного углерода в различные агрегированные слои алмазо-, графито- или фуллерено-подобных структур. Установлено, что образование этих структур определяется рядом факторов, а именно: ориентацией поверхности платины, типом углеводорода, температурой, а также сегрегационно-диффузионными процессами углерода в платине. Предложены и обсуждаются механизмы, как агрегации углерода, так и выгорания агрегированных форм при воздействии кислорода, что позволяет моделировать процесс регенерации платиновых катализаторов.

В работе также проводится анализ литературных данных и обсуждается роль и место представленных механизмов зауглероживания на платине при проведении различных каталитических процессов на реальных нанесенных платиновых катализаторах переработки углеводородов.

КЛ-III-4

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА

Данченко Н.М., Порсин А.В.

ФГУП «Уральский электрохимический комбинат», Новоуральск

E-mail: miv88@ueip.ru

Эксплуатация катализатора в автомобиле характеризуется широким температурным диапазоном (от минус 30 ^{o}C до 1100 ^{o}C), наличием в газовом потоке каталитических ядов. Широкий диапазон изменения условий функционирования катализатора обусловливает большое количество возможных механизмов реакций и механизмов дезактивации катализаторов, проявляющихся в разной степени в зависимости от температуры окружающей среды, нагрузки двигателя, качества топлива и т.п. Требования по долговечности катализатора (100000 км пробега) наряду с требованиями по предельной эмиссии вредных веществ, регламентированные нормативными документами, необходимость удешевления катализатора являются главными побудительными причинами исследования дезактивации катализатора.

В лаборатории завода систематически ведутся исследования изменения характеристик катализаторов при эксплуатации в автомобиле (до 120000 км пробега). Накоплен большой экспериментальный материал, который показывает, что в катализаторе происходят процессы и спекания, и отравления, и блокировки.

Термическая дезактивация происходит вследствие спекания носителя активного компонента (Al_2O_3), самого активного компонента (Pt, Pd, Rh), церийсодержащего компонента. Спекание частиц благородных металлов существенно ускоряется при снижении удельной поверхности Al_2O_3 вследствие фазовых переходов. Особую роль в этом случае играют вещества, являющиеся минерализаторами для Al_2O_3, которые понижают температуры фазовых переходов. К таким веществам относятся соединения железа и марганца, которые до определенной температуры, являясь катализаторами, улучшают каталитические характеристики. Дальнейшее повышение температуры (выше 1000 ^{o}C) приводит к химическому взаимодействию марганца и оксида алюминия, ускорению спекания Al_2O_3 и соответствующему снижению активности.

На кинетику спекания частиц благородного металла влияние оказывают ускоряющиеся процессы миграции (диффузии) при температуре выше 1000 ^{o}C. В результате происходит перенос металла на десятки микрон, что делает возможным

контакт и взаимодействие частиц металла с другими компонентами активного слоя. Спекание церийсодержащего компонента приводит к снижению кислородной емкости и мобильности кислорода. Это приводит к увеличению температуры начала работы катализатора и затрудняет протекание реакций при «холодном» старте для бензиновых двигателей, а также ухудшает характеристики катализатора в случае быстрых изменений нагрузки двигателя, которые сопровождаются отклонением отношения воздух/топливо от стехиометрического отношения.

Во время эксплуатации в активный слой вносятся соединения Pb, S, P, Zn, Mn, Fe, источниками которых являются топливо, смазочные масла, моторные присадки к топливу и конструкционные материалы. Накопление примесей, как правило, имеет фронтальный характер, содержание примесей быстро уменьшается в направлении от входа к выходу. Исключение составляет накопление серы. Количество накопившихся примесей в ряде случаев составляет нескольких процентов, что может приводить к блокировке поверхности.

Отравление серой проявляется значительно сильнее для дизельного двигателя, отличающегося низкой температурой выхлопных газов. При работе бензинового двигателя происходит «регулярное» повышение температуры выше значения, при которой происходит удаление серы.

Неоптимальное управление процессом сгорания в бензиновом двигателе, а именно, смещение отношения воздух/топливо в богатую область (недостаток кислорода), приводит в некоторых случаях к закоксовыванию катализатора.

Исследование кинетики и механизмов дезактивации катализаторов сопряжено с разработкой и применением ускоренных методов дезактивации катализаторов в модельных (искусственных) условиях. Это может быть эффективным средством при оценке и выборе наиболее перспективного катализатора. К ускоренным методам старения катализатора в искусственных условиях могут быть сформулированы лишь общие требования. Во-первых, сокращение временных и материальных затрат. Во-вторых, получение максимально идентичного «состояния» катализатора (комплекса наиболее важных физико-химических характеристик) после ускоренного старения и после старения в условиях эксплуатации в автомобиле. При ускоренной дезактивации последнее может быть достигнуто, если «сохраняются» механизмы дезактивации.

Для снижения дезактивации разрабатываются и используются материалы, имеющие более высокую термическую устойчивость и стойкость к отравлению. Также важным средством является оптимизация процесса сгорания топлива, улучшение качества топлива.

КЛ-III-5

ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ

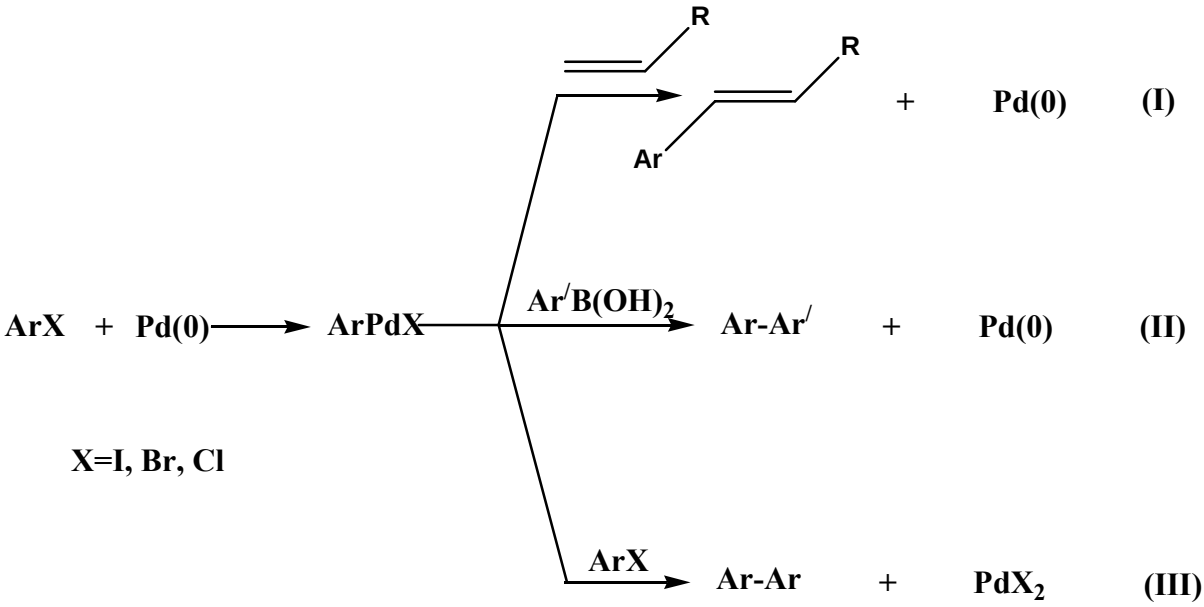
Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Свечкарев А.Н., Смирнов В.В.[1], Аль-Халайка А.

Иркутский государственный университет, Иркутск

[1]Иркутский государственный технический университет; Иркутск

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Каталитические реакции сочетания арилгалогенидов являются одним из бурно развивающихся методов органического синтеза. Принципиальным моментом в этой области химии явилось открытие в 1971-1972 годах Тсутоми Мицороки [1] и Ричардом Хеком [2] реакции сочетания арилгалогенидов с алкенами в присутствии каталитических количеств соединений палладия (I). Идея генерации σ-арильных комплексов палладия (ArPdX) из молекулы арилгалогенида и низковалентного палладия стала инициатором цепного процесса появления целого семейства каталитических реакций, где ArPdX выступают в качестве ключевого интермедиата. Особое место в ряду этих реакций занимает реакция Сузуки-Миауры (II). Только в журналах американского химического общества за 2006-2007 годы эту реакцию можно найти в названиях и рефератах 466 публикаций.



Основной проблемой, сдерживающей более широкое применение реакций сочетания арилгалогенидов в промышленности, является недостаточная реакционная

способность доступных бром- и хлорарилов. Согласно общепринятому мнению основной причиной этого является развитие конкурирующего с основным каталитическим циклом процесса агломерации неустойчивых комплексов нольвалентного палладия с образованием неактивных в катализе агломератов.

В результате проведенных нами исследований было установлено, что кроме процесса агломерации палладия в каталитических системах реакций (I) и (II) на активность каталитической системы оказывает значительное влияние еще одно направление дезактивации катализатора, связанное с окислением палладия в ходе побочного гомосочетания арилгалогенида (III) с образованием комплексов PdL_2X_2 (где L = галогенид-ион, третичный фосфин) [3]. Кроме этого был экспериментально подтвержден автокаталитический механизм процесса агломерации палладия. Последняя особенность каталитических систем обуславливает их индифферентность к добавлению свежих порций катализатора. Например, в реакции Хека эффект последовательного добавления катализатора уменьшался с каждой порцией. Это возможно при ускорении процесса агломерации присутствующей в системе твердой фазой катализатора, сформированной при добавлении предыдущих порций (т.е. автокатализе). В реакции Сузуки добавление дополнительного количества предшественника катализатора после остановки реакции вообще не приводило к каким-либо изменениям в реакционной системе.

Учет обнаруженных закономерностей позволил предложить ряд простых способов повышения эффективности каталитических систем с гомогенными и гетерогенными катализаторами для активации в реакциях Хека и Сузуки арилхлоридов и арилбромидов. Предложенные каталитические системы позволяют достигать количественных выходов продуктов реакции с неактивированными арилгалогенидами в мягких условиях (140 ^{o}C в реакции Хека с арилхлоридами; 100 ^{o}C в реакции Хека с арилбромидами; 22 ^{o}C в реакции Сузуки с арилбромидами).

Литература:

1. Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 581.
2. R.F. Heck, J.P. Nolley Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl and Styryl Halides. J. Org. Chem.- 1972.- V. 37, № 14.- P. 2320-2322.
3. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Зверева А.А. Кинетика и катализ. 2008. в печати.

КЛ-III-6

ОСТАТОЧНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА. ИСТОРИЯ, МОДЕЛИ, МЕХАНИЗМЫ И ПРИМЕРЫ

Островский Н.М.

HIPOL a.d., Odžaci, Serbia

E-mail: n. ostrovski @ hipol.com

Во многих процессах наблюдается явление, когда активность катализатора при дезактивации снижается не до нуля, а достигает “стационарной” или “остаточной” активности. Существует два объяснения остаточной активности:

1 – наличие активных центров, которые не дезактивируются, что ошибочно;

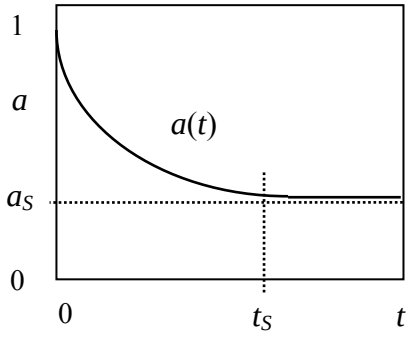
2 – наличие обратимой дезактивации.

Обратимая дезактивация не означает, что катализатор способен регенерироваться. Это означает, что наряду с дезактивацией происходит и обновление активных центров в ходе самой реакции. Такой процесс носит название “саморегенерация” [1, 2], т.к. его обеспечивает сам катализатор при помощи реагентов участвующих в основной реакции.

Например, почти во всех процессах гидрирования, дезактивация катализатора поверхностными олигомерами сопровождается саморегенерацией, благодаря взаимодействию олигомеров с водородом, активированным на катализаторе.

Тот же механизм саморегенерации действует в процессах риформинга бензинов, гидроочистки дистиллятов, изомеризации парафинов и других, где используется избыток водорода в циркулирующем газе. Здесь саморегенерацию обеспечивает гидрирование предшественников кокса [3]. Другой агент – водяной пар – обеспечивает саморегенерацию катализатора в процессе паровой конверсии метана вследствие газификации кокса. Наконец, во многих процессах парциального окисления, кислород выступает не только как основной реагент, но и как “виновник” саморегенерации.

Во всех этих процессах “стационарная” или “остаточная” активность (a_S) достигается тогда, когда скорость дезактивации (r_D) становится равной скорости саморегенерации (r_R):



$a(t) = r(t) / r^o$ – относительная активность;

$a_S \approx a(t \geq t_S); \quad t \geq t_S: \; r_D \approx r_R$.

Рис. 1. Иллюстрация стационарной (остаточной) активности.

Использование параметра (a_S) облегчает решение ряда проблем кинетики дезактивации: (i) упрощается интерпретация и описание экспериментов; (ii) модели дезактивации становятся нагляднее, а параметры легче определяются; (iii) граница между дезактивацией и старением катализатора приобретает физический смысл.

Математическая модель

Общее уравнение, применимое к любому линейному механизму выведено в [1, 2]:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{r^o}{w_j} w_D \frac{a - a_S}{1 - a_S}, \; a_S = \left(1 + \frac{r^o}{w_j}\frac{w_D}{w_R}\right)^{-1}. \qquad (1)$$

При нелинейной (бинарной) стадии дезактивации $r_D = w_D \, \Theta_i \, \Theta_j$, модель имеет вид:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{(r^o)^2}{w_i w_j} w_D \sqrt{a} \left(a - a_S \frac{1 - \sqrt{a}}{1 - \sqrt{a_S}} \right). \qquad (2)$$

Остаточная активность

Остаточная активность (a_S) зависит от отношения скоростей дезактивации и саморегенерации w_D / w_R, а также от скорости реакции r^o/w_j. В большинстве случаев j-я стадия совпадает с лимитирующей, тогда $r^o/w_j = 1$. Так, при риформинге гептана [1]:

$$a_S = \frac{1}{1 + k_D Y_{N5} / k_R Y_{H2}}, \qquad (3)$$

где Y_{N5}, Y_{H2} мольные доли of N_5-нафтенов и водорода.

Подобный подход предложен в [4, 5] и для дезактивации нанесённых металлов вследствие спекания, используя термин остаточной дисперсности металла (D_{SS}):

$$-\frac{dD}{dt} = \psi_G \left(D - D_{SS}\right), \; D_{SS} = D_T \frac{1}{1 + \psi_S / \psi_R}; \qquad (4)$$

где ψ_S, ψ_R функции скоростей спекания и редиспергации.

Модели типа (1–4) применимы во многих процессах, в которых “быстрая” дезактивация вызвана отравлением, коксованием, поверхностным фазовым

превращением, а “медленное” старение – спеканием, объёмным фазовым превращением, закупоркой пор, и т.п.

Некоторые примеры будут даны в докладе.

Обозначения

$a = r/r^o$ – относительная активность катализатора; r, r^o – текущая и начальная скорости реакции; $w_j = r/\Theta_j$ – вес ключевой стадии механизма; r_D , r_R – скорости дезактивации и саморегенерации; Θ_j – интермедиат участвующий в дезактивации; $w_D = r_D/\Theta_j$, $w_R = r_R/\Theta_D$ – веса стадий; k , k_D – константы скоростей реакции и дезактивации.

Литература:

1. Н.М. Островский – Кинетика дезактивации катализаторов. Москва, Наука, 2001.
2. N.M. Ostrovskii – Chem. Eng. Journ., 2006, 120, No. 1-2, 73-82.
3. K. Liu, S.C. Fung, T.C. Ho, D.S. Rumschitzki – Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 1543-1550.
4. G.A. Fuentes, F.A. Ruiz-Trevino – Proc. AIChE Meeting, New York, Nov. 1987.
5. A. Monzón, T.F. Garetto, A. Borgna – Applied Catalysis A: General, 2003, 248, 279-289.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ I:
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
УД-I-1 ÷ УД-I-55

СЕКЦИЯ II:
ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ
УД-II-1 ÷ УД-II-15

СЕКЦИЯ III:
ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
УД-III-1 ÷ УД-III-3

РОССИЙСКИЙ ШКОЛА-СЕМИНАР
«Наноструктурированные катализаторы: научные основы получения и эксплуатация» в рамках VI Российской конференции“ Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и V Российской конференции “ Проблемы дезактивации катализаторов” (с участием стран СНГ).
УДМ- -1 ÷ УДМ-III-18

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙ-ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Боронин А.И., Славинская Е.М., Данилова И.Г., Амосов Ю.И., Кузнецов П.В., Полухина И.А., Гуляев Р.В., Стадниченко А.И., Кощеев С.В., Зайковский В.И., Носков А.С.

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

E-mail: boronin@catalysis.ru

Палладий-церий-оксидные катализаторы привлекают внимание исследователей с точки зрения решения фундаментальных аспектов их действия для обезвреживания вредных газов на примере окисления CO. Промышленные катализаторы, например трехмаршрутные или катализаторы рециклирования в CO_2 -лазерах, имеют сложный состав, включающий многокомпонентные композиции. В этих композициях палладий и оксид церия являются базовыми компонентами и играют практически незаменимую роль в реакциях полного окисления, идущих при температуре ниже 150 ^{o}C. Низкотемпературная активность катализаторов полного окисления не осуществляется по отдельности ни на палладии, ни на оксиде церия, но при нанесении палладия на оксид церия катализатор проявляет активность при комнатной температуре.

Несмотря на высокие технологические характеристики катализаторов полного окисления CO, многие фундаментальные аспекты низкотемпературного каталитического действия палладий-церий-оксидных композиций до сих пор не изучены. Ключевым является вопрос о взаимодействии палладия с оксидом церия и установление структуры и каталитической активности поверхностных соединений палладия и церия. В связи с этим целью данной работы было комплексное кинетическое и физико-химическое исследование палладий-церий-оксидных катализаторов с установлением состояний палладия и церия в активных центрах, ответственных за низкотемпературное окисление оксида углерода.

Исследование выполнено на катализаторах, различающихся методом приготовления оксида церия и способом нанесения палладия. Исследование каталитических свойств синтезированных катализаторов проводилось в реакции окисления CO кислородом методом light-off и термопрограммированной реакции с CO (ТПР CO). Химический состав поверхности и электронное состояние Pd и Ce изучалось

с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовой области (UV-VIS спектроскопии). Тип и состояние адсорбционных мест изучалось методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) с использованием адсорбированного CO как молекулы теста. Метод ПЭМВР был применен для определения структуры частиц катализаторов.

Исследование совокупностью указанных методов позволило установить, что для синтеза катализаторов с высокой низкотемпературной активностью (T_{50} ~ 30-50 ^{o}C) необходимо применение наноразмерных частиц оксида церия, обладающих высокой дефектностью и химически взаимодействующих с палладием с образованием смешанных поверхностных соединений (фазы взаимодействия PdCeOx). Установлено, что в состав активных центров входят мелкие кластеры металлического палладия, локализованные непосредственно на поверхности фазы взаимодействия PdCeOx. Общепринятое в литературе рассмотрение активных центров в виде оксидных наночастиц PdO и PdO_2 не подтверждается. На рис. 1 представлены данные каталитического тестирования и спектры Pd3d, показывающие, что катализатор в состоянии высокой низкотемпературной активности характеризуется совокупностью двух состояний палладия: PdCeOx и Pd^0, в то время как при спекании активного компонента в наночастицы PdO на поверхности окристаллизованного носителя CeO_2 низкотемпературная активность не наблюдается.

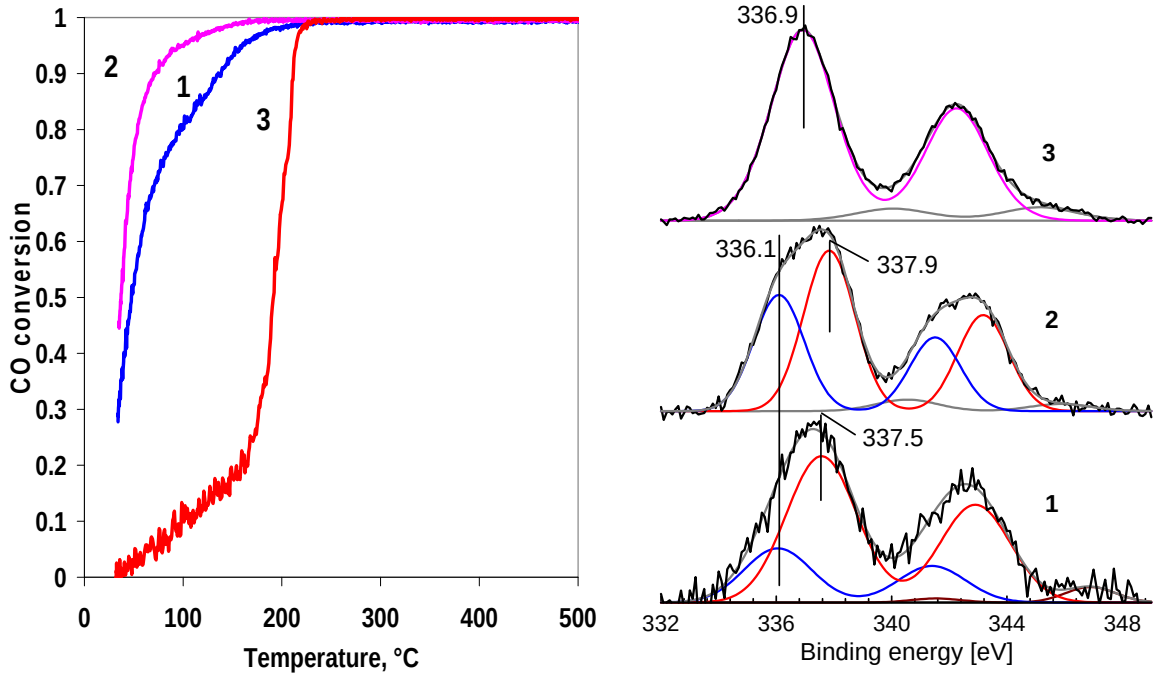


Рис. 1. Данные light-off и РФЭ- спектры линии Pd3d для образцов 1%Pd/CeO_2 после прокаливания на воздухе при температуре 450 ^{o}C (1), 600 ^{o}C (2) и 800 ^{o}C (3).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 07-03-00797 и № 07-03-12218.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ Pt (IV) - МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/Al_2O_3

Бельская О.Б., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б.[1], Мороз Э.М.[1], Зюзин Д.А.[1], Паукштис Е.А.[1], Ларина Т.В., Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

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

E-mail: drozdov@ihcp1.oscsbras.ru

Проведенные исследования процесса поверхностного синтеза гидроксокомплексов платины (IV) методами EXAFS и ТПВ [1] дают основание полагать, что в результате гидролиза исходного хлорплатината (IV) изменяется не только характер взаимодействия закрепленного комплекса с носителем за счет обмена Cl^--лигандов с поверхностными гидроксогруппами оксида алюминия, но и существует возможность образования поверхностных полиядерных форм в результате формирования мостичных связей Pt-O(OH)-Pt. Данный эффект должен быть наиболее ярко выражен при использовании «жестких» условий гидротермального воздействия.

В данной работе представлены результаты исследования состава и структуры модельных массивных образцов $H_2[Pt(OH)_6]$ при варьировании параметров гидротермального воздействия (автоклавирование при температурах от 20 до 190 ^oC при длительности от 3 до 12 часов, с изменением и без изменения кислотности среды).

Охарактеризование модельных образцов проведено методами термического анализа с масс-спектрометрией, УФ-ИК-спектроскопии**,** РФА и рентгеноструктурным методом радиального распределения электронной плотности (РРЭП).

Установлено, что в условиях гидротермального воздействия происходит изменение состава комплекса, формально выражающееся в потере молекул воды. При изменении температуры ГТО от 25 ^oC до 120 ^oC и 150 ^oC динамика изменения состава выражается следующими брутто-формулами: $PtO_2*4H_2O \rightarrow PtO_2*3,5H_2O \rightarrow PtO_2*1,5H_2O$.

Методами РФА, УФ- и ИК-спектроскопии показано, что наряду с изменениями в химическом составе происходят структурные превращения, проявляющиеся в аморфизации структуры и упрочнении связи Pt-O. Исследование методом РРЭП комплексов, прошедших «жесткое» гидротермальное воздействие ($T \geq 150$ ^0C), позволило установить, что при сохранении структурной единицы - октаэдрической

ячейки гексагидроксоплатината - происходит формирование полиядерных частиц. Регистрируются межатомные расстояния Pt-Pt 2.8-2.9 Å, 3.6-3.7Å и расстояния Pt-O 2.0-2.1 Å и 5.4-5.6 Å (рис. 1).

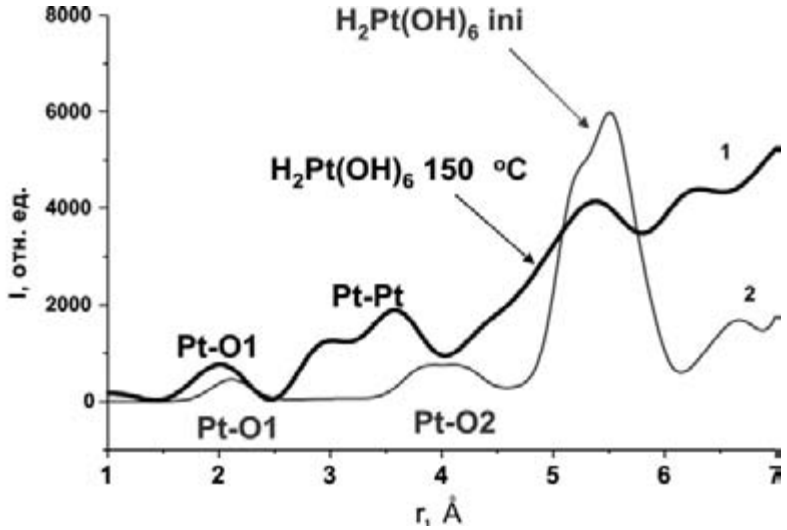
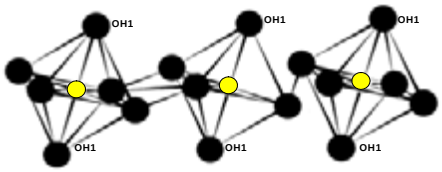


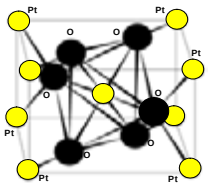
Рис. 1. (1) - кривая РРЭП образца комплекса после гидротермального воздействия при 150 °C, 3 час;
(2) - кривая РРЭП исходного комплекса $H_2Pt(OH)_6$.

Сравнение экспериментальной кривой (1) на рис. 1 с модельными кривыми различных оксидов платины выявило, что наибольшее сходство по положениям пиков наблюдается между кривой РРЭП данного образца и кривой РРЭП орторомбического оксида PtO_2. Понижение координационных чисел Pt-Pt в области 3-3.7 Å указывает на сильную разупорядоченность структуры и небольшой размер кристаллитов, который по оценке составляет ~10-15 Å. Такой размер соответствует размеру 2-3 элементарных ячеек орторомбического оксида PtO_2.

Совокупность полученных данных позволяет предположить модель структуры комплекса после гидротермального воздействия, в которой возможна реализация связи Pt-O-Pt:



ГТО →



Фрагмент структуры $H_2[Pt(OH)_6$

Структура $H_2[Pt(OH)_6]$ после гидротермального воздействия

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32862).

Литература:

1. О.Б. Бельская, Р.Х. Карымова, Д.И. Кочубей, В.К. Дуплякин // Кинетика и катализ (принята к печати), 2008. №4.

ВОЛОКНИСТЫЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ

Егиазаров Ю.Г., Радкевич В.З., Горбацевич М.Ф., Шункевич А.А., Черчес Б.Х.

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

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

На предприятиях ряда отраслей промышленности – энергетической, электронной, пищевой и др. к технологическим водам предъявляются высокие требования по содержанию растворенного кислорода. Равновесная концентрация растворенного в воде кислорода при разных погодных условиях колеблется от 5 до 10 ppm. Однако во многих случаях требуется снизить ее на 2-3 порядка, а содержание кислорода в ультрачистой воде, используемой в микроэлектронике, не должно превышать 1 ppb.

Наиболее эффективными являются современные каталитические методы глубокой очистки воды от кислорода, которые основываются на восстановлении растворенного O_2 водородом в присутствии металлнанесенных катализаторов (Pd, Pt). В ряде стран для обескислороживания технологической воды, используемой на предприятиях различного профиля, широко применяются катализаторы марки Lewatit, содержащие 0,15 масс.% Pd на гранульном анионите макропористой или гелевой структуры (фирма «LANXESS» Deutcshland GmbH, Германия).

В ИФОХ НАН Беларуси разработаны и выпускаются в опытно-промышленных масштабах волокнистые ионообменники на полимерной основе (полипропилен, полиакрилонитрил), которые обладают рядом преимуществ по сравнению с гранульными. Малый диаметр волокна (на порядок меньше диаметра гранулы ионита) обусловливает более высокую скорость массообменных процессов и, как следствие, более высокую скорость химического процесса в целом.

Цель настоящей работы заключалась в разработке высокоэффективных катализаторов низкотемпературного обескислороживания воды на основе волокнистых ионитов.

В качестве носителей для приготовления палладийсодержащих катализаторов обескислороживания воды использовали волокнистые иониты: сульфокатионит ФИБАН К-1 в Н- и Ва-формах, аниониты ФИБАН А-1, ФИБАН АК-22-1, ФИБАН А-5 и ФИБАН А-6 и полиамфолит ФИБАН АК-22-В. Монофункциональные иониты

УД-I-3

(сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 и сильноосновный анионит ФИБАН А-1) получены на основе полипропиленового волокна с привитым стиролдивинилбензольным сополимером, аниониты ФИБАН А-5, ФИБАН АК-22-1 и ФИБАН А-6 и полиамфолит ФИБАН АК-22-В - на основе полиакрилонитрильного волокна.

Палладийсодержащие катализаторы получали ионным обменом в статических условиях при комнатной температуре, обрабатывая сульфокатионит водным раствором $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, а образцы анионита - солянокислым водным раствором $PdCl_2$. Ионообменный палладий восстанавливали водным раствором гидразин гидрата или молекулярным водородом. Степень восстановления Pd^{2+} до Pd^o в катализаторах определяли по разнице количества ионообменного палладия в образцах до и после восстановления с использованием атомно-эмиссионного анализа, а размер частиц Pd^o - методом электронной микроскопии (ЭМ).

Исследовано влияние природы функциональных групп, обменной емкости (ОЕ, мг-экв/г) и величины поглощения воды ионитом (W, $г_{H2O}/г_{ионита}$) на степень восстановления и дисперсность палладия в синтезируемых катализаторах.

Установлено, что восстановление ионов $PdCl_4^{2-}$, закрепленных на анионите, протекает труднее, чем ионов $Pd(NH_3)_4^{2+}$ на катионите, и доля образующегося на анионите Pd^o (при одинаковых условиях активации) значительно меньше. По данным ЭМ, в катализаторах на основе ФИБАН К-1 восстановленный палладий характеризуется частицами в широком размерном диапазоне - от 13 до 130 нм. При переходе к катализаторам на основе анионитов наблюдается сужение интервала частиц восстановленного палладия по размерам, сопровождающееся повышением его дисперсности (размер кластеров металла менее 20 нм). Оптимальные значения ОЕ и W волокнистых анионитов ФИБАН А-5 и ФИБАН А-6, способствующие высокой степени восстановления ионообменного палладия (до 80 %) и образованию кластеров металла малого размера (1-4 нм), составляют 3,2-4,0 мг-экв/г и 0,9-1,2 $г_{H_2O}/г_{ионита}$ соответственно.

Результаты испытаний, проведенных на стендовой установке, показали, что катализаторы, содержащие до 0,1 масс.% палладия на волокнистых анионитах ФИБАН А-5 и ФИБАН А-6, обладают высокой каталитической активностью: при исходном содержании кислорода в воде, равном 6 ppm, стехиометрическом количестве подаваемого в систему водорода, давлении 0.3 МПа и объемной скорости подачи воды 360 $ч^{-1}$ остаточное содержание O_2 в очищенной воде не превышает 10 ppb. По эффективности в процессе удаления из воды растворенного кислорода разработанные образцы катализатора существенно превосходят лучшие зарубежные аналоги.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА НА КАТАЛИЗАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Колесников В.П., Пешкова Л.В., Стрельников Е.А.

Невинномысский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «СевКав ГТУ», Невинномысск

E-mail: pelar_nti@mail.ru

В связи с ратификацией Киотского Протокола Россия должна выполнить ряд мероприятий, включающих инвентаризацию и снижение эмиссии парниковых газов. К газам, оказывающим наибольший парниковый эффект, отнесен оксид азота (I) – N_2O (тривиальное название – закись азота).

С этой целью было проведено исследование возможности разложения оксида азота (I) на экспериментальном катализаторе в лабораторных условиях.

Эксперименты проводились на лабораторной установке. Диаметр реактора составлял 12 мм. Использовались искусственные газовые смеси с содержанием N_2O в азоте 0,17-0,20% об. Количественный спектральный анализ показал наличие в них CO_2, H_2O, NO, NO_2. Варьировалась температура в реакторе и объемные скорости.

Представляли интерес области, приемлемые для реализации в условиях производств неконцентрированной азотной кислоты: температура – 250-450 ^oC, объемные скорости - 10000 – 28000 $ч^{-1}$.

Графические зависимости полученных результатов представлены на рисунке 1.

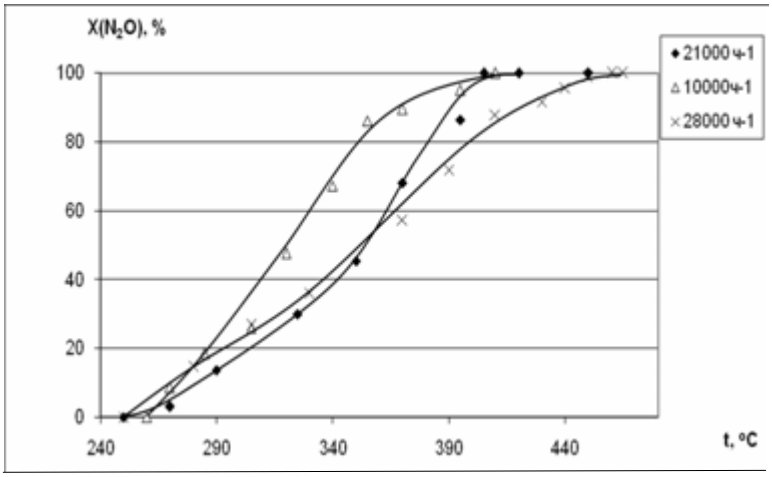


Рисунок 1 – Зависимость степени разложения закиси азота от температуры при различных объемных скоростях.

УД-I-4

Анализ полученных результатов показал, что при объемных скоростях 10000 $ч^{-1}$ и 21000 $ч^{-1}$степень разложения закиси азота достигает 100% при температуре выше 400 ^{o}C.

Дальнейшее увеличение объемной скорости до 28000 $ч^{-1}$ приводит к необходимости повышения температуры до 450 ^{o}C для достижения 100 % степени разложения.

Спектральный анализ показал наличие в исходной газовой смеси кислородсодержащих компонентов, что повышало вероятность блокирования активных центров катализатора, однако в течение 1000 часов пробега снижения степени очистки газа от закиси азота не наблюдалось.

Отходящие газы производства азотной кислоты содержат в своем составе так же кислород, поэтому следующим этапом исследований стало определение влияния кислорода на степень разложения закиси азота. Эксперимент проводился при объемной скорости 21000 $ч^{-1}$ и концентрации кислорода 1,12% об. и 3,20 % об.

Графические зависимости полученных результатов представлены на рисунке 2.

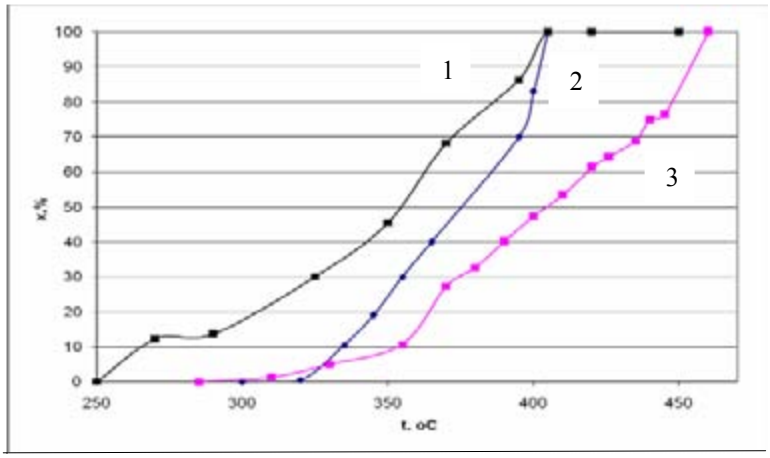


Рисунок 2 – Зависимость степени разложения закиси азота от температуры при объемной скорости 21000 $ч^{-1}$; 1 – без кислорода, 2 – концентрация кислорода 1,12 % об., 3 – концентрация кислорода 3,20 % об.,

Как видно из графических зависимостей 100 % разложение закиси азота при концентрации кислорода 1,12 % об. достигается при той же температуре, что и в бескислородной среде. При повышении концентрации кислорода до 3,20% об. достижение 100 % степени разложения возможно при повышении температуры до 460 ^{o}C.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ ВОЛЬФРАМА

Навалихина М.Д., Проскурнин А.М.[1], Соколова Н.П.[2], Каган Д.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

[1]Государственный институт азотной промышленности, Москва

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

В настоящее время существует не так много экономичных путей для создания нанокатализаторов, представляющих собой наночастицы металла, стабилизированные на поверхности носителей различной природы. В то же время получили признание дорогостоящие, сложные и энергоемкие технологии изготовления такого рода катализаторов с применением методов лазерного воздействия, высокотемпературного испарения металлов, плазменно-пылевой технологии и др. В данной работе показаны возможности приготовления Ni-содержащих нанокатализаторов на носителях ($C_{акт}$, Al_2O_3 и др.) весьма простым и технологичным методом «мокрой химии» (растворным методом). В работах [1-4] на протяжении ряда лет было показано, что с помощью модифицирования упомянутых носителей гетерополисоединениями вольфрама ГПС(W) при приготовлении низкопроцентных никелевых катализаторов (2-6 мас.% Ni) запатентованным способом могут быть получены катализаторы нового типа с аномально высокой активностью в реакциях гидрирования, с повышенными адсорбционными характеристиками по углеводородам и H_2, с высокой термостабильностью (до 500 ^oC) и с другими особыми свойствами [2]. Эти катализаторы отличаются от обычных низкопроцентных пропиточных никелевых контактов на тех же носителях и от соосажденных катализаторов гидрирования типа Ni-Cr (пром.) и др. повышенной дисперсностью частиц Ni, равномерным распределением металла на поверхности носителя, развитой удельной поверхностью Ni и возможностью регулировать их гидрирующую активность [2-4].

Исследование активности данных катализаторов показало, что при варьировании состава ГПС на молекулярном уровне, правильном выборе структуры носителя, соотношения Ni/ГПС могут быть получены никелевые нанокатализаторы, активность которых существенно превышает активность обычных пропиточных модифицированных Ni катализаторов (рис.1), а также традиционных Ni-Cr (пром.) и содержащих Pt или Pd катализаторы. Активная поверхность Ni в образцах нового типа

также резко возрастает и достигает 350 $м^2$/г. Из рисунка, отражающего изменение коэффициента эффективности $К_{эф}$ (относительная величина, производная от величины скорости реакции) в зависимости от вида и состава катализатора, следует, что при приготовлении образцов на одном и том же носителе (Al_3O_2-A_2) среди катализаторов, модифицированных $ГПС_2$ (№ 16), $ГПС_{11}$ (№№ 18,19,21) и $ГПС_{12}$ (№ 17), содержащих 6 и 4 мас.% Ni (№ 20, 17), где два образца промотированы добавками Pd (№ 19, 20), только один (№ 17) формируется как нанокатализатор. Его активность в гидрировании бензола сразу возрастает более, чем в 2 раза при 4% Ni и при отсутствии промотирования Pd.

Особенности приготовления подобных нанокатализаторов состоят в том, что они формируются за счет последовательной адсорбции из водного раствора на носителе определенной структуры наноразмерных молекул ГПС (0,6 – 2 нм), их послойного закрепления на пористой поверхности Al_2O_3 или другого носителя с дальнейшей иммобилизацией Ni^{+2} и формированием наночастиц Ni^0 на молекулах ГПС. При этом хорошо подобранная матрица Al_2O_3 или $С_{акт.}$ (включая поверхность микро- и мезопор, выполняющих роль нанотрубок) служит для стабилизации молекул ГПС, а последние формируют и стабилизируют наночастицы Ni (1-8 нм) [3, 4]. В случае отклонения распределения ГПС на носителе от равномерного и образования островковых или кластерных двумерных слоев ГПС на поверхности имеет место адсорбция ионов Ni^{+2} на Al_2O_3 и образование примесей неактивной шпинели либо укрупненных частиц Ni^0, что подтверждается на опыте. Установлено, что при снижении содержания ГПС до пороговых значений, приближающихся к монослойному покрытию поверхности носителя, активность нанокатализатора возрастает, при увеличении же количества ГПС она падает. С помощью физико-химических методов (порометрия, электронная микроскопия, адсорбционные методы, Фурье-ИК-спектроскопия, термический анализ и др.) исследованы особенности активной поверхности полученных модифицированных пропиточных катализаторов средней активности и нанокатализаторов.

Рис. 1. Зависимость $К_{эф}$ от состава катализаторов

Литература:

1. Х.М. Миначев, В.И. Гаранин, М.Д. Навалихина, И.Л. Миронова, Г.С. Головина, Нефтехимия, т. 25, №6, с. 739, 1985
2. М.Д. Навалихина, О.В. Крылов, Успехи химии, т. 67, с. 656-87, 1998
3. Э.И. Евко, М.Д. Навалихина, А.Е. Чалых, М.П. Глазунов, Изв. АН СССР, сер. Хим., с. 2705, 1990
4. М.Д. Навалихина, В.И. Спицын, И.Д. Колли, Г.А. Гордеева, А.А. Слинкин, Г.С. Головина, Изв. АН СССР, сер. Хим., с.18, 1985

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Pd(μ-OOCMe)$_4$Zn(OH$_2$) КОМПЛЕКСА, КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ПРИГОТОВЛЕНИЮ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Машковский И.С., Стахеев А.Ю., Ткаченко О.П., М. Ван ден Берг[2], Грюнерт В.[2], Козицына Н.Ю.[1], Нефедов С.Е.[1], Варгафтик М.Н.[1], Моисеев И.И.[1]

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
[2]Laboratory of Industrial Chemistry, Ruhr University Bochum, D-44780 Bochum, Germany
E-mail: st@ioc.ac.ru

В данной работе в качестве прекурсора был использован гетеробиметаллический комплекс Pd(μ-OOCMe)$_4$Zn(OH$_2$). Преимуществом данного подхода является то, что в представленном комплексе Pd и Zn, как было показано методом XRD [1], достаточно прочно связаны друг с другом. В результате, можно ожидать лучшего смешения Pd и Zn по сравнению с катализаторами, приготовленными стандартными методами пропитки и формирования гетерогенного наносплавного катализатора. Приготовление катализаторов проходило в 4 стадии: пропитка носителя по влагоемкости с последующей сушкой (на воздухе при 20 °C (8 ч.) и в токе Ar (80 °C, 2 ч.)) и восстановлением образца (250 °C, 1 ч.). Образцы сравнения были приготовлены с использованием стандартной методики (совместная пропитка). Реакция селективного гидрирования ацетилена в смеси с этиленом была выбрана в качестве модельной.

Полученные каталитические данные показали, что катализатор 0,93%Pd-0.58%Zn/C, приготовленный с использованием Pd(μ-OOCMe)$_4$Zn(OH$_2$) комплекса демонстрирует более высокую селективность по сравнению с образцом 0.93%Pd/C, приготовленным традиционным способом. Методом совместной пропитки из растворов индивидуальных комплексов был также приготовлен образец сравнения 0,93%Pd-0.58%Zn/C, который показал более низкую селективность, чем образец из гетеробиметаллического комплекса. В области высоких конверсий значение селективности для совместнопропитанного образца близко к селективности 0,93%Pd/C. Высокая селективность Pd-Zn/C катализатора, полученного из Pd(μ-OOCMe)$_4$Zn(OH$_2$)

комплекса, связана с образованием Pd-Zn сплава (в результате восстановления катализатора при 250 °C), что подтверждено методом XAFS (XANES + EXAFS) [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Гранты 05-03-32794, 06-03-32578 и 06-03-08173), HASYLAB (DESY, Germany) (проект I-05-041) и МБНФ им. К.И. Замараева.

Литература:

1. O.P. Tkachenko, A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov, I.S. Mashkovsky, M. van den Berg, W. Grünert, N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, Zh.V. Dobrokhotova, V.I. Zhilov, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Catalysis Letters, 112 (2006), 155-161

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВС В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Андреев Д.Е., Санин В.Н.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка

E-mail: help@ism.ac.ru

Увеличение массы техногенных газовых выбросов и ужесточение экологических норм требуют разработки новых высокоэффективных и дешевых катализаторов для систем нейтрализации.

Ранее нами было показано, что каталитической активностью в процессах глубокого окисления СО и углеводородов обладают высокопористые многокомпонентные сплавы 3d-металлов (типа металлов Ренея), полученные из СВС-интерметаллидов $(NiAl_3)_X(CoAl_3)_Y$ и $(NiAl_3)_X(CoAl_3)_Y(MnAl_3)_Z$ [1].

В работе, для синтеза прекурсоров был использован метод СВС-металлургии [2]. Данный метод объединяет в себе два метода получения материалов: алюмотермию и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Суть процесса заключается в протекании высокоэкзотермических реакций в волне горения между исходными порошковыми компонентами – оксидами металлов и металлом-восстановителем. В результате этого развиваются высокие температуры (выше температуры плавления продуктов реакции, до 3000 ^oC) без привлечения дополнительных источников тепла, что приводит к формированию расплава продуктов синтеза.

В общем виде химическую схему для получения многокомпонентных интерметаллидных составов методом СВС-металлургии можно представить как:

$$(Ox_1 + Ox_2 + Ox_3 + ... + Ox_n) + R \rightarrow [\text{Многокомпонентный сплав}] + R_kO_l$$

где: Ox_n – оксиды Ni, Co, Mn и т.д.; R – металл-восстановитель (Al); [Многокомпонентный сплав]- в данном случае $(NiAl_3)_X(CoAl_3)_Y$ или $(NiAl_3)_X(CoAl_3)_Y(MnAl_3)_Z$.

Вследствие высоких температур горения сам процесс синтеза очень кратковременный и, как правило, занимает нескольких десятков секунд. С увеличением

содержания алюминия в синтезированных сплавах наблюдается ухудшение процесса фазоразделения металлической и оксидной фаз, поэтому эксперименты проводили в условиях воздействия высоких массовых полей (перегрузки), создаваемых в центробежной СВС-установке (рис. 1).

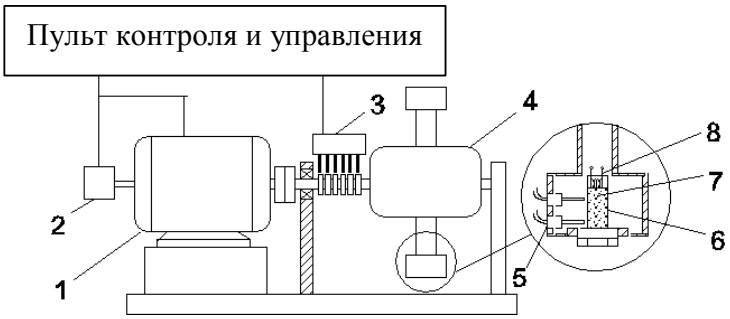


Рис. 1. Схема центробежной СВС-установки.
(1) - электродвигатель с регулируемым числом оборотов, (2) - тахометр, (3) - коллектор, (4) - ротор, (5) - группа фотодиодов для измерения скорости горения, (6) - тугоплавкая форма, (7) - экзотермическая смесь, (8) - инициирующая спираль

Данный метод синтеза позволяет получать как отдельную интерметаллидную фазу, так и нанесенную путем пропитки на специально добавленный гранулированный или пористый монолитный носитель.

Приготовление катализатора осуществляется путем удаления алюминия из интерметаллидного прекурсора травлением 20%-ным водным раствором NaOH или KOH, с последующим удалением остаточного водорода раствором перекиси водорода. Полученный катализатор имеет удельную поверхность порядка 10 $м^2/г$, остаточное содержание алюминия – порядка 5%. Активность и стабильность данных катализаторов достаточно высока. 80%-ная конверсия CO достигается при температуре 200-250 ºC, а пропана – при 350 ºC.

Данный метод синтеза открывает широкие перспективы для получения высокопористых полиметаллических катализаторов различного состава, в том числе, на носителях в форме пористых блоков.

Литература:

1. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления CO и углеводородов. Доклады АН. 2008, Т. 419, №6 (в печати).
1. Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах.// Изв. АН СССР ”Металлы”, № 6, 1980, с. 61-64.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА С НОСИТЕЛЕМ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЗОЛОТА В КАТАЛИЗАТОРАХ Au/СИБУНИТ И ИХ АКТИВНОСТЬ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ CO

Пыряев П.А.[1], Мороз Б.Л.[1,2], Нартова А.В.[1,2], Зюзин Д.А.[1], Зайковский В.И.[1,2], Мороз Э.М.[1], Бухтияров В.И.[1,2]

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: pyrjaev@fir.catalysis.ru

Высокая каталитическая активность нанометровых частиц золота, нанесенных на оксиды некоторых металлов (MO_x), в реакции окисления CO стимулировала интенсивное изучение возможности применения систем Au/MO_x в противогазах, респираторах, промышленных и бытовых воздухоочистителях. Углеродные материалы пока редко используют в качестве носителей Au катализаторов даже в лабораторном масштабе, несмотря на то, что эти материалы имеют ряд значительных преимуществ перед оксидными подложками и чаще применяются в системах адсорбционной и каталитической очистки воздуха. В связи с этим представляет интерес исследовать возможность получения нанометровых частиц Au на современных углеродных материалах, хорошо зарекомендовавших себя в качестве носителей металлических катализаторов.

В настоящем докладе представлены результаты изучения природы взаимодействия различных комплексов золота с гранулированным мезопористым углеродным носителем Сибунит-6 и влияния этого взаимодействия на размер частиц металлического золота в катализаторах Au/C. Рассмотрены три способа диспергации золота: пропитка раствором $HAuCl_4$, адсорбция анионных гидроксокомплексов из раствора $HAuCl_4$+NaOH (этот способ дает наиболее активные катализаторы Au/MO_x) и введение $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ катионным обменом. Для контроля фазового состава образцов применяли рентгенофазовый анализ (РФА), средние диаметры нанесенных частиц Au определяли методами рентгеновской дифракции и ПЭМ, химическое состояние нанесенного золота исследовали методом РФЭС. Активность катализаторов в окислении CO измеряли в проточных условиях при 40 °C, атмосферном давлении и объемном соотношении $CO:O_2:H_2O$ =1:20:2 (баланс –N_2).

Установлено, что при контакте водного раствора $HAuCl_4$ (pH=1–2) с Сибунитом часть ионов $AuCl_4^-$ восстанавливается с образованием частиц металлического золота диаметром (*d*) 20-50 нм, которые осаждаются на внешней поверхности гранул носителя. Другая часть ионов золота образует прочные комплексы с поверхностными

кислородсодержащими группами. Катализаторы Au/C, приготовленные пропиткой Сибунита раствором $HAuCl_4$ и восстановленные H_2 при 400 °C, характеризуются бимодальным распределением частиц металла по размерам (d_1=3–5 нм, d_2=10–50 нм). Предварительное окисление Сибунита раствором HNO_3 приводит к частичному подавлению процесса восстановления $AuCl_4^-$ и возрастанию содержания нанометровых частиц Au в готовых катализаторах. Сделан вывод, что восстановление $AuCl_4^-$ углем, протекающее за счет разности редокс-потенциалов Сибунита и ионов золота, способствует образованию грубодисперсного золота. Мелкие частицы золота формируются из соединений золота с кислородсодержащими группами носителя. При добавлении к Сибуниту подщелоченного раствора $HAuCl_4$ (pH=6-8), содержащего комплексы $[Au(OH)_xCl_{4-x}]^-$ (x=2–4), последние не сорбируются на носителе, а полностью восстанавливаются им до металла. Образцы Au/C, полученные этим способом и обработанные H_2, содержат только крупные кристаллиты Au (d=10–100 нм). Этот результат подтверждает, что для получения нанометровых частиц Au необходимо химическое взаимодействие предшественника с поверхностными группами угля.

Для подавления нежелательного процесса электрохимического восстановления анионных комплексов Au(III) предложено проводить нанесение из неводных сред (спирты, диэтиловый эфир), в которых значения редокс-потенциалов этих комплексов намного ниже. В итоге были получены образцы Au/C с мономодальным распределением частиц Au по диаметрам ($\langle d \rangle$=6.4±2.8 нм). Еще более эффективным оказалось применение в качестве предшественника нитрата тетраамминзолота(III), характеризующегося значением редокс-потенциала в ~3 раза меньшим, чем у $HAuCl_4$. Показано, что $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ взаимодействует с поверхностными группами Сибунита по механизму катионного обмена. Обработка образцов, полученных закреплением $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ на Сибуните, в токе H_2 при 400°C позволяет получать нанометровые композиты Au/C с довольно узким распределением частиц Au по размерам ($\langle d \rangle$=3.8±1.2 нм).

При исследовании каталитической активности систем Au/C, полученных разными способами, в условиях, моделирующих окисление примеси CO в воздухе, выявлена прямая пропорциональная зависимость между скоростью реакции и массовой долей нанометровых ($d \leq$ 5 нм) частиц Au в катализаторе. Начальная активность наиболее дисперсных катализаторов Au/C, приготовленных методом катионного обмена, сопоставима с активностью лучших из катализаторов Au/Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной междисциплинарной программы СО РАН (грант № 79). Один из авторов (А.В.Н.) благодарит совместную программу Министерства образования и науки РФ и фонда CRDF (грант РНП.2.2.2.3.10032) за финансовую поддержку.

Ni/CeO_2 И Cu/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ОТ СО

Снытников П.В.[1,2], Амосов Ю.И.[1,2], Попова М.М.[1,2], Потемкин Д.И.[1,2], Семин Г.Л.[1,2], Беляев В.Д.[1,2], Кузьмин В.А.[1,2], Кириллов В.А.[1,2], Hessel V.[3,4], Собянин В.А. [1,2]

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

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

[3]*Institut fur Mikrotechnik Mainz GmbH, Mainz, Germany*

[4]*Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 5600 MB, the Netherlands*

E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Введение оксида церия в качестве промотирующей добавки к катализаторам часто приводит к существенному улучшению их каталитических свойств, увеличению активности, стабильности, уменьшению зауглероживания. Поэтому такие системы находят все более широкое применение в различных каталитических процессах. В данной работе рассматриваются закономерности формирования оксидных медь- и никель- цериевых каталитических систем, в которых оксид церия выступает в качестве носителя. Ранее было обнаружено, что медь-цериевая система проявляет высокую активность и селективность в реакции окисления СО в присутствии водорода, в то время как никель-цериевая система весьма активна и обладает достаточно высокой селективностью в реакции метанирования СО в присутствии CO_2.

В работе проведены синтезы с применением различных методов, позволяющих в первую очередь варьировать текстурные и морфологические свойства синтезируемого медно-цериевого катализатора. Было обнаружено, что в этом катализаторе активными центрами являются медные двумерные или трехмерные кластеры, распределенные на поверхности оксида церия. Как известно, медь, в сравнении с другими переходными металлами, наиболее легко может встраиваться в решетку оксида церия благодаря близости ионных радиусов, создавая при этом кислородные вакансии и увеличивая подвижность кислорода в катализаторе. Наличие таких медных кластеров предоставляет возможность для адсорбции СО, но затрудняет диссоциативную адсорбцию H_2, что позволяет проводить окисление СО в мягких условиях в атмосфере водорода. Введение дополнительных переходных металлов незначительно влияет на состав и распределение медных кластеров - активных центров, поэтому это слабо сказывается на активности катализаторов.

УД-I-9

Известно, что одними из активных катализаторов метанирования оксида углерода являются никельсодержащие системы. Однако, большинство из них требуют длительной предварительной активации в восстановительной среде, а при выносе на воздух происходит потеря активности из-за пирофорных свойств никеля. Кроме этого, они не достаточно селективны и проводят как метанирование CO, так и метанирование CO_2. Нами было обнаружено, что нанесение никеля на оксид церия позволяет получать непирофорные системы с высокой активностью и селективностью в метанировании CO. Было приготовлено несколько серий катализаторов различными методами. Изучены закономерности формирования активного компонента, получены зависимости активности от состава катализатора, используемых предшественников активного компонента, введения добавок, улучшающих формуемость, а также процедур и условий прокаливания, восстановления, и пассивации.

Как селективное окисление CO в присутствии H_2, так и селективное метанирование CO в присутствии CO_2 являются высокоэкзотермичными реакциями, в этой связи организация эффективного отвода выделяющегося тепла имеет ключевое значение при проведении этих процессов, что должно учитываться при конструировании реакторов. Одним из возможных вариантов улучшения теплопроводности каталитического слоя является нанесение активного компонента на металлосетчатую подложку. Основные преимущества данного подхода заключаются в достаточной простоте и универсальности, позволяющих формировать каталитические блоки радиальной и планарной формы с каналами различной геометрии и размера и низким газодинамическим сопротивлением. В данной работе были отработаны процедуры по нанесению активного компонента медно-цериевых и никельцериевых систем на металлосетчатую подложку и формирование структурированных высокотепло-проводных каталитических блоков различной формы. Другой подход, обеспечивающий высокую теплопроводность, заключается в нанесении активного компонента в каналы микрореакторов. Были проведены эксперименты по варьированию состава, метода приготовления суспензии катализатора со связующим (в качестве которого в основном использовали поливиниловый спирт), которые позволили добиться воспроизводимых результатов по нанесению оксидных медно-цериевых и никель-цериевых каталитических систем в микроканалы металлических пластин из нержавеющая стали. Полученные каталитические покрытия были устойчивы к сильным ударам, не удалялись при контакте с водой (что очень важно в условиях реальной эксплуатации микрореакторов, когда присутствует возможность конденсации больших количеств воды в циклах пуска-остановки.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке грантов BRHE Y4-C-08-12, INTAS № 06-1000014-5774, гранта фонда “Глобальная энергия”.

УД-I-10

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ПЕРОВСКИТОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ PECHINI И ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

Исупова Л.А., Герасимов Е.Ю., Куликовская Н.А., Цыбуля С.В., Зайковский В.И.

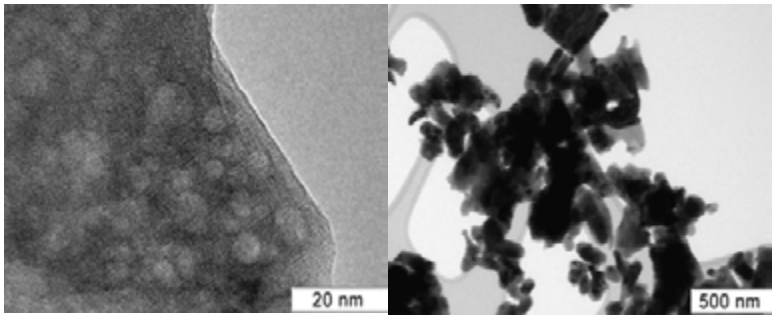
Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: isupova@catalysis.ru

Каталитическая активность оксидов со структурой перовскита ($La_{1-x}Me^1_xMe^2O_{3\pm\delta}$) в гетерогенных реакциях глубокого окисления определяется природой переходного металла - Me^2, его зарядовым состоянием и координационным окружением, на которые влияют природа замещающего катиона Me^1 и, кроме того, условия приготовления, определяющие не только величину кислородной нестехиометрии δ или микроструктуру частиц, но также фазовый состав. Выбор катализатора зависит также от его стабильности в условиях процесса.

В работе выполнен сравнительный анализ фазового состава и микроструктуры $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ перовскитов, прокаленных при 900 ^oC, 4 часа, приготовленных методом Pechini и механохимическим методами, широко используемыми в приготовлении высокотемпературных катализаторов и катодов топливных элементов. Исследовано изменение их фазового состава и кристаллической структуры в широком интервале температур (от комнатной до 1200 °C), в атмосфере воздуха и в вакууме, что важно с точки зрения оценки стабильности работы высокотемпературных катализаторов и выявления природы их каталитического действия.

По данным РФА образцы, полученные по методу Pechini (как и керамическим методом, что было показано нами ранее), являются гомогенными твердыми растворами со структурой перовскита ромбической модификации, параметр решетки которых снижается с увеличением содержания кальция. Удельная поверхность образцов составляет 4-6 $м^2/г$ для тройных оксидов и ~3 $м^2/г$ для двойных. По данным электронной микроскопии высокого разрешения (Рис. 1) образцы состоят из частиц с размерами около 2000 Å. Частицы имеют блочную структуру, с размерами блоков 500-1000 Å.



(а) (б)

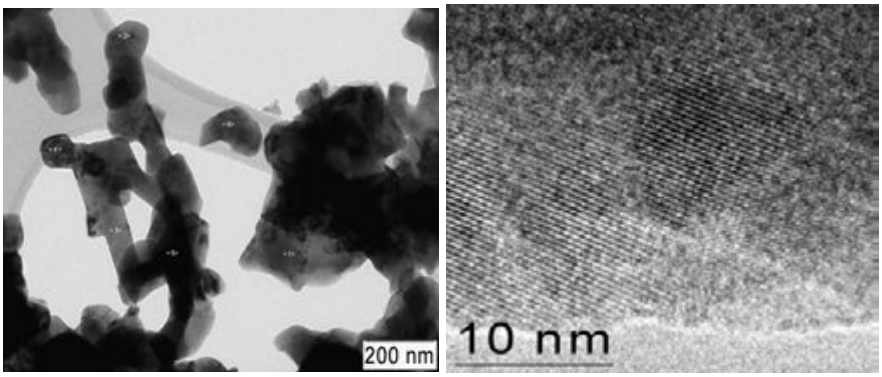
Рис. 1. Микрофотографии образца $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_{3-\delta}$, приготовленного методом Pechini: (а) - морфология и (б) – микроструктура частицы.

УД-I-10

Особенностью частиц является наличие в них пор, образовавшихся вследствие удаления остаточных функциональных групп при прокаливании полимерно-солевых предшественников. Нагрев на воздухе также не приводит к изменению фазового состава и микроструктуры оксидов, а нагрев в вакууме до 1100 ^{o}C приводит к выделению шпинельной фазы оксида марганца, при этом микроструктура образца существенно меняется. Например, в результате частичного распада твердого раствора $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_{3-\delta}$ формируются нанокристаллические состояния с расслоением частиц на микрофазы разного состава. В результате возникает частично упорядоченная система с когерентно связанными наночастицами Mn_3O_4 и перовскита дефектной структуры.

При механохимическом синтезе образцов из оксидов гомогенный твердый раствор образуется только до x=0.4, остальные образцы двухфазны. По данным ЭМ и EDAX образец $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_{3-\delta}$ представляет собой микрогетерогенный оксидный продукт блочного строения (рис. 2), спекшиеся частицы которого имеют размеры ≈ 10000 Å. Состав частиц варьируется в широком диапазоне отношений для катионов: La^{3+}:Ca^{2+}= 0,17÷0,8, что отвечает слабой степени гомогенизации частиц. Нагрев этого образца на воздухе не приводит к изменению фазового состава и микроструктуры образца. При прокаливании в вакууме до температуры 1100 °C, в частицах происходят локальные упорядочения, формируются домены различного фазового состава с образованием агрегатов, содержащих суперструктуры.

Полученные данные позволяют оценить стабильность замещенных манганитов различного приготовления в различных средах и области их использования.



(а) (б)

Рис. 2. Микрофотографии образца $La_{0,2}Ca_{0,8}MnO_{3-\delta,}$ приготовленного керамическим методом: (а) – морфология, и (б) – микроструктура частицы.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НАНОДИСПЕРСНЫХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

Смешанные оксиды Ce-Zr-O со структурой флюорита являются перспективными материалами в качестве катализаторов различных редокс процессов. Для синтеза этих систем опробованы различные методы приготовления. Однако, вопросы влияния способа синтеза на структурные особенности и дефектность нанодисперсных материалов проработаны недостаточно. В данной работе обсуждаются модели дефектной структуры и микроструктуры индивидуальных диоксидов церия и циркония и нанодисперсных материалов на их основе, полученных с использованием методов соосаждения и заполимеризованных металлорганических предшественников (ПМП) и детально охарактеризованных методами РФА, ПЭМ, ИК- и Рамановской спектроскопии, МУР, ЭСДО и EXAFS.

Для чистого или допированного ZrO_2 (размер частиц 5-10 нм), прокаленного в среднем интервале температур (400-700 ^oC), формирование тетрагональной (Т) и/или кубической (К) модификаций обусловлено их метастабильной структурной организацией, отличной от структуры известных равновесных фаз. Для их образования необходимо изменение локального анионного окружения катионов Zr в ассоциатах из тетрамеров Zr_4 $(\mu\text{-}OH)_8(H_2O)_8(OH)_8$, стыкованных по типу стержней, из квадратной антипризмы во флюоритоподобное. Катионы промотора (для которых в растворе характерно окружение молекулами воды по типу октаэдра), исходя из принципа структурного соответствия, могут локализоваться в пространстве между терминальными гидрооксилами/молекулами воды соседних ассоциатов-стержней с образованием слабых связей по типу электростатического взаимодействия. Эти процессы наиболее эффективно протекают при длительном старении осадка гидроксида в водной среде при повышенной температуре. В прокаленных образцах при небольших добавках промотора локализация допирующих катионов не меняется, что способствует стабилизации Т/К фазы без замещения катионов циркония (и без образования анионных вакансий, если это $Me^{2,3+}$). В иных случаях при удалении

слабосвязанных терминальных гидроксилов тетрамеров при прокаливании формируется моноклинная (М) модификация, принадлежащая к структурному типу бадделеита, в котором полиэдры соединены не только вершинами, но и ребрами, и образуют два типа чередующихся анионных сеток. В присутствии предшественника Т фазы возможно нарушение закона чередования анионных сеток М фазы, что приводит к появлению дефектов типа микроискажений или двойников.

Для материалов на основе диоксида церия систематизировано влияние промотирующих добавок. Показано, что независимо от радиуса промотора все системы сохраняют структуру флюорита. Катионы с небольшими ионными радиусами и КЧ (Cu, Mn, Al) образуют оксидные кластерные образования вокруг нанодоменов флюорита. Большие катионы (лантаноиды) с большими КЧ образуют твердые растворы замещения. Для них (как и для CeO_2) характерно образование протяженных дефектов (2-4 нм) на границе спекания микродоменов со структурными особенностями нестехиометрических оксидов Ce_nO_m. Реальная структура CeO_2, допированного катионами Zr, в значительной степени определяется их количеством и способом приготовления (однородностью распределения катионов). При синтезе в оптимальных условиях в области составов, обогащенных церием, и вплоть до эквимолярного состава, оксидный кластер Zr_4 является наименьшей структурной единицей. Так, катионная подрешетка эквимолярного состава образована структурными модулями (≈ 2 нм), состоящими из подобных оксидных кластеров циркония, окруженных катионами церия по закону флюорита. В области составов, обогащенных цирконием, катионы церия располагается между стопками из оксидных кластеров Zr_4 со структурными особенностями Т/К модификации ZrO_2. Стабилизация других промоторов определяется составом и структурными особенностями бинарной композиции Ce-Zr-O.

Стабилизация O_2^- при напуске кислорода на восстановленную поверхность флюорита может быть использована для тестирования кластерных дефектных центров, в состав которых входит приповерхностный межузельный кислород. Показано, что его количество пропорционально концентрации анионных вакансий, образующихся при введении лантаноидов или образовании Ce^{3+}.

Дефектность и особенности микроструктуры флюоритов определяют состояние нанесенного активного компонента, который не распределяется равномерно по поверхности, а стабилизируется в виде кластеров в окрестности дефектов. Приведены примеры по влиянию состояния нанесенного активного компонента (Pt, Cu, SO_4) на каталитические свойства в реакциях, протекающих в различном температурном диапазоне.

УД-I-12

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАНОСТРУКТУРА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Остроушко А.А., Русских О.В., Удилов А.Е.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург
E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Для защиты атмосферы от выбросов вредных веществ целесообразно использование нанесенных сложнооксидных катализаторов, более дешевых по сравнению с композициями, содержащими платиновые металлы. В качестве носителей могут быть использованы металлические или керамические материалы типа ВПЯМ [1,2], структура которых обеспечивает хороший контакт очищаемых газов с катализатором за счет турбулизации потока, фильтрацию твердых (например, сажистых) частиц. Каталитическими покрытиями при этом служат сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3, на которых реализуется окисление органических веществ различных классов, монооксида углерода и других соединений, а также возможно восстановление оксидов азота. Для окисления сажи используют катализаторы на основе ванадата лантана, допированного ионами щелочных металлов и промотированного соответствующими сульфатами.

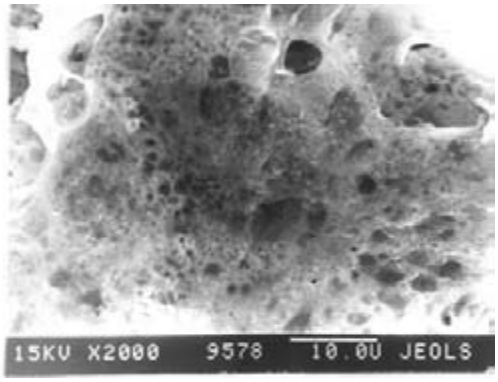


Рис. 1.

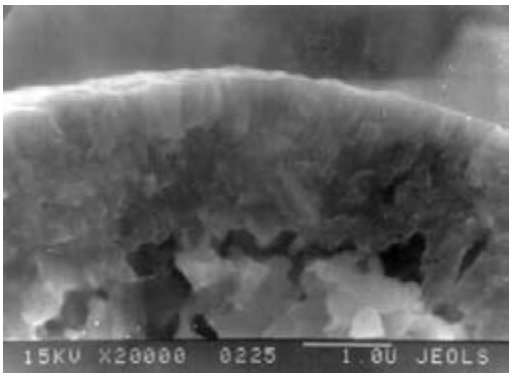


Рис. 2.

Нанесение катализаторов удобно осуществлять с использованием метода пиролиза полимерно-солевых композиций, обладающих пленкообразующей способностью. При этом катализаторы (рис. 1) состоят из ассоциированных наночастиц размером в десятки нанометров [3]. В развитой структуре покрытий имеются транспортные каналы и мезопоры. Удельная поверхность каталитических покрытий достигает нескольких

десятков квадратных метров на грамм. Кроме того, кристаллиты сложнооксидных фаз могут иметь текструрированное расположение на носителе (рис. 2), благодаря ориентирующему воздействию рельефа подстилающей поверхности. Этот фактор способен служить для дополнительного повышения каталитической активности. При использовании в качестве высокоэффективных катализаторов манганита лантана, допированного серебром $La_{1-x}Ag_xMnO_{3\pm y}$, каталитические покрытия являются гетерогенными с точки зрения фазового состава, т.к. часть серебра входит в состав перовскита, а часть его способна к выделению при синтезе в металлическом состоянии в соответствии с диаграммой фазового состояния (рис. 3).

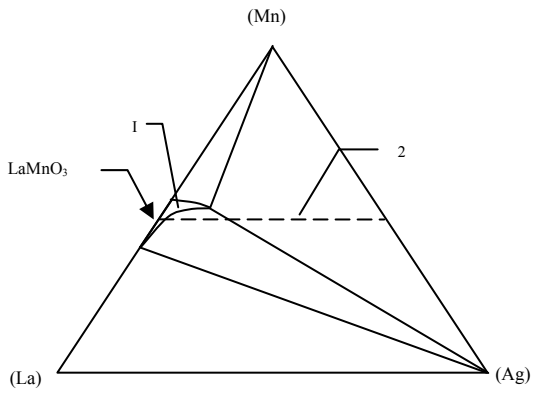


Рис. 3. Схема фазовых соотношений в системе La-Ag-Mn-O при температурах 700-900 ^oC на воздухе 1 - область существования твердых растворов, 2 – линия, соответствующая составам $La_{1-x}Ag_xMnO_{3\pm y}$.

Другим вариантом гетерогенных катализаторов являются покрытия на основе ванадата лантана со структурой типа монацита $La_{1-x}Me_xVO_{4-y}$. За счет присутствия промотора, а также примесных фаз оксида ванадия и ванадата щелочного металла (также являющегося промотором) они способны в интервале температур эксплуатации переходить в частично жидкое состояние, благодаря возникновению эвтектических смесей. Это способствует более эффективному поглощению и окислению сажи.

Литература:

1. Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.
2. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 64с.
3. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Дорофеев Ю.А., Остроушко А.А., Удилов А.Е., Казанцев В.А., Карькин А.Е. // Физика твердого тела. 2003. Т.45. №12. С.2222-2226.

УД-I-13

ПОЛУЧЕНИЕ И СОСТАВ ПЛЕНОК С ОКСИДАМИ ТИТАНА, ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ НА ТИТАНЕ

Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Смешанные оксиды циркония и церия находят применение во многих областях практики, в частности, широко используются как основа различных катализаторов. В последние годы возник интерес к носителям катализаторов на металлических основах. Одним из методов, позволяющих получать на металлах и сплавах вентильной группы (алюминий, титан, магний и другие) оксидные пленки, включающие в состав соединения многих элементов Периодической таблицы, является плазменно-электрохимическое оксидирование-осаждение (далее ПЭО). Метод включает получение анодных оксидных пленок в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов в водных растворах электролитов. Наряду с электрохимическим окислением поверхности разряды инициируют высокотемпературные превращения и взаимодействия, в том числе, термолиз адсорбированных на оксидную пленку соединений и осадка из электролита.

Ранее нами описаны условия формирования ПЭО-методом на титане пленок, включающих в состав TiO_2 и оксиды циркония [1], TiO_2 и пирофосфат циркония ZrP_2O_7 [2], TiO_2 и монацит $CePO_4$ [3]. Целью данных исследований было получение пленок более сложного состава, наряду с TiO_2, одновременно содержащих кислородсодержащие соединения циркония и церия.

Пленки получали в течение 5 - 30 минут на поверхности технического титана ВТ1-0 в водных электролитах, содержащих либо $Zr(SO_4)_2$, либо $Ce_2(SO_4)_3$, либо смесь солей. При формировании в течение 10 минут, во всех изученных случаях, толщина пленок ~10 мкм. Согласно данным рентгеноспектрального микрозондового анализа элементный состав таких пленок следующий, ат%.

(I) Электролит $Zr(SO_4)_2$	22,3 Zr, 10,8 Ti, 66,6 O.
(II) Электролит $Ce_2(SO_4)_3$	3,4 Ce, 30,1 Ti, 66, 2 O.
(III) Электролит $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ (1:1)	2,3 Ce, 9,3 Zr, 22,3 Ti, 66,1 O.

УД-I-13

Расчеты, выполненные на основе этих данных, показывают, что пленки состоят из смеси оксидов CeO, ZrO_2, TiO_2. Согласно данным рентгенофазового анализа, все пленки содержат кристаллические TiO_2 (анатаз, рутил), пленки с цирконием ZrO_2 в моноклинной и кубической (I), или кубической (III) модификациях. Пленки, полученные в электролитах с разным соотношением солей церия и циркония, содержат примерно одинаковые количества церия, около 2 -3 ат%. При этом можно регулировать соотношение содержаний титана и циркония.

Получены данные по влиянию на элементный и фазовый составы, морфологию поверхности пленок состава электролита (соотношения солей циркония и церия), условий формирования пленок (длительности и токовых параметров), температурного отжига на воздухе до 800 ^{o}C. Наиболее термостабильны пленки, сформированные в смешанных электролитах. Получены данные по влиянию на элементный и фазовый составы дополнительного введения в слои бария.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 06-03-32184.

Литература:

1. Защита металлов. 2008.Т.44. № 1.
2. Ж. физич. химии. 2006. Т.80. №8. С. 1530.
3. Ж. физич. химии. 2008. Т.82.№5.

РАЗРАБОТКА АЛЮМОМЕДНОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ДО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ СИНТЕЗ-ГАЗОМ

Яшник С.А., Кузнецов В.В., Скрябина О.Н.[1], Ушаков В.А., Исмагилов З.Р.

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

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: yashnik@catalysis.ru, zri@catalysis.ru

Одной из проблем охраны окружающей среды является десульфуризация отходящих газов металлургических производств от диоксида серы, содержание которого в металлургических газах может составлять 10 - 30 об.%.

Практический интерес представляет каталитический способ селективного восстановления диоксида серы (СКВ SO_2) монооксидом углерода и/или водородом (синтез-газом), позволяющий решить проблемы экологии и одновременно извлекать серу из отходящих газов в виде элементарной серы. Процесс СКВ SO_2 синтез-газом протекает при температурах 350-400 ^oC, при этом выбор катализатора позволяет проводить процесс селективно, обеспечивая выход серы на уровне 85-95 %.

Анализ каталитических свойств широкого ряда массивных [1-3] и нанесенных катализаторов (на основе оксидов переходных металлов Cu, Fe, Co, Cr и др. [1, 4-7]) в СКВ SO_2 монооксидом углерода и водорода показал, что активность коррелирует со способностью катиона переходного металла, M^{n+}, к неполному восстановлению и к образованию сульфидов/полисульфидов в реакционной среде, содержащей SO_2 и $H_2(CO)$, в то время как стабильность каталитической системы в реакционных условиях коррелирует с возможностью стабилизации $M^{(n-1)+}$. На основании этих данных сделано предположение, что наиболее перспективной каталитической системой в СКВ SO_2 синтез-газом является алюмомеднохромовый катализатор.

В работе будут представлены результаты по разработке способов приготовления алюмомеднохромового катализатора. Катализаторы приготовили двумя способами: методом капиллярной пропитка гранулированного носителя и методом соосаждения, при варьировании предшественников активного компонента (азотнокислые соли меди и хрома, оксид хрома (III), бихромат меди и др.), содержания активного компонента (0-30 мас.% в расчете на $CuCr_2O_4$), соотношения Cu/Cr (0.25-1), температуры

термообработки (500 – 1100 ^{o}C). Алюмомеднохромовые катализаторы характеризовали с помощью РФА, ТПВ, измерения каталитических характеристик.

Изучение генезиса фазового состава и электронного состояния активного компонента (Cu^{n+} и Cr^{m+}) катализатора до и после реакции СКВ SO_2 синтез-газом позволило предположить, что предшественником каталитически активной фазы является высокодисперсный хромит меди (II), $CuCr_2O_4$, который сульфидируется в условиях реакции.

Выявленные закономерности позволили оптимизировать способ приготовления и состав катализатора, обеспечивающие формирование хромита меди (II). Показано, что формирование высокодисперсной фазы $CuCr_2O_4$ достигается при использовании растворов бихромата меди с соотношением Cu/Cr близким к 0.5 и носителя, модифицированного катионами магния и/или РЗЭ для исключения взаимодействия катионов Cr(III, VI) и Cu(II) с Al_2O_3, и содержании $CuCr_2O_4$ не более 20 мас.%.

Разработан Cu-Cr/γ-Al_2O_3 катализатор, который при объемной скорости потока 800-1800 ч$^{-1}$, соотношении $(CO+H_2)/SO_2$ = 1.9–2.1 и температурах 400 ^{o}C и выше обеспечивает конверсию SO_2 на уровне 93-99 % и выход элементарной серы - 90-95 %. Катализатор сохраняет высокую эффективность очистки от SO_2 и селективность в присутствии паров воды (до 5 об.%) и/или диоксида углерода (до 15 об.%).

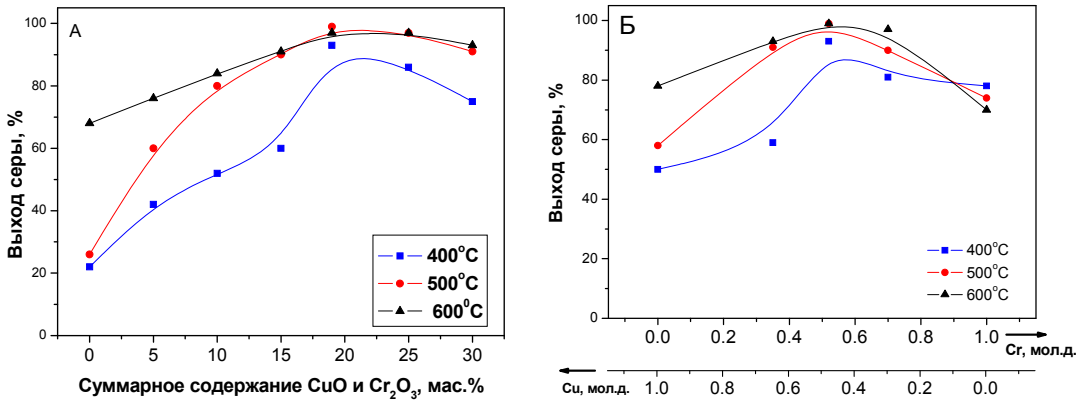


Рис. Выход серы в зависимости от суммарного содержания меди и хрома (А) и их соотношения (Б) при различных температурах процесса СКВ-SO_2 синтез-газом.

Литература:

1. Happel J., Hnatow M., Bajars L, Kundrath M., *Ind. Eng. Chem.* 14 (1975) 154.
2. Hibbert D.B., Campbell R.H. *Appl.Catal*. 41 (1988) 289.
3. Kim H., Park W. P. *Appl. Catal. B: Env.* 19 (1998) 233.
4. Mellor J.R., Copperthwaite R.G., Coville N.J. *Appl.Catal*. 164 (1997) 69.
5. Paik S. C., Churg J.S. Appl. Catal. B: Env. 5 (1995) 233.
6. Doumani T. F., Deery R. F., Bradley W.E. *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 329.
7. Liu W., Wadia C., Flytzani-Stephanopoulos M. *Catal. Today*. 28 (1996) 391.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИИ ГЕНЕЗИСА НА СВОЙСТВА Cr/SiO_2 – КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ C_2 – C_4 – н – АЛКАНОВ

Закумбаева Г.Д., Туктин Б.Т., Орынбасар Р.О., Комашко Л.В.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

E-mail: raihan_06_79@mail.ru

В нефтехимической промышленности дегидрирование легких алканов с получением олефинов относится к наиболее крупнотоннажным процессам, особенно производство этилена и пропилена. В связи с этим в литературе [1-3] уделяется большое внимание методологии и разработке эффективных каталитических систем для этих реакций. Обсуждаются свойства катализаторов на основе хрома, железа, платины, а также фосфатные системы. Большое внимание обращается подбору и синтезу оптимальных носителей, в том числе механически прочных в присутствии паров воды.

В данной работе синтезированы Cr/SiO_2 – катализаторы при варьировании содержания хрома (2 – 10% мас), условий предварительной обработки, их активность испытана в процессе дегидрирования C_2 – C_4 – н – алканов в установках проточного типа.

Электронномикроскопическим методом с применением микродифракции показано, что химический состав и дисперсность хрома зависят от его содержания в катализаторе (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость дисперсности от содержания хрома (температура прокаливания 550 ^oC)

Содержание Cr, %	Дисперсность, Å					
	Cr_2O_3	CrO	Cr_2O_5	Cr_3O_8	CrOOH	Cr_2SiO_4
2	80	500-1500 (смесь с Cr_2SiO_4)	> 400 (смесь с Cr_2SiO_4)	-	-	-
5	50	-	-	-	200	300-400
7	100		-	70	-	-
10	-	300	-	-	80 -100	-

В составе катализаторов хром находится в различных состояниях в зависимости от его концентрации : Cr_2O_3(d = 50 – 100Å), Cr_3O_8 (d = 70Å), CrOOH (80 - 200Å), CrO (300Å). Дисперсность частиц хрома колеблется от 50 до 300Å. Крупные образования (400 - 1500Å)

обнаружены в 2% Cr/SiO_2, присутствуют смеси CrO и Cr_2O_5 с Cr_2SiO_4. Силикаты хрома (d = 300 – 400Å) зафиксированы также в составе 5% Cr/SiO_2.

На примере 5% Cr/SiO_2 изучено влияние температуры прокаливания на химический состав и дисперсность соединений хрома (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость дисперсности хрома в 5% Cr/SiO_2 катализаторах от температуры прокаливания.

Температура прокаливания, ^oC	Дисперсность, Å					
	Cr_2O_3	CrO_3	CrO	CrO_2	CrOOH	Cr_2SiO_4
400	≤ 500	150-200	-	100	70-80	-
450	-	-	100	-	>100	-
500	50-100	-	30	-	-	-
550	50	-	-	-	200	300-400

Многообразные соединения хрома в катализаторе в результате взаимопереходов при 450 ^oC образуют две структуры CrO (d = 100 Å) и CrOOH (>100 Å), а при 500^0C – Cr_2O_3 (d=50–100Å) и CrO (d=30Å). Повышение температуры прокаливания до 550 ^oC приводит к укрупнению частиц CrOOH до 200 Å и образованию силикатов хрома (таблица 2). Оптимальные температуры прокаливания катализатора (450–500 ^oC) позволяют синтезировать наноразмерные (d = 50–100 Å) Cr/SiO_2 – катализаторы. Локализация частиц оксидов хрома на поверхности силикагеля протекает с участием атомов кислорода носителя.

Катализатор 5%Cr/SiO_2, прокаленный при температурах (450–500 ^oC), был исследован при превращении C_2 – C_4 – алканов в присутствии водяного пара (P = 0,19 атм). При температуре прокаливания 550 ^oC степень превращения C_2 – C_4 – алканов с ростом температуры реакции от 400 ^{o} до 600 ^oC возрастает от 1,3 до 43,5 %, максимальный выход олефинов составляет 39,1 % (600 ^oC).

При понижении давления паров воды (<0,19 атм) наблюдается усиление процесса зауглероживания поверхности катализатора в результате глубокого крекинга, а при более высоких P_{H2O} конверсия C_2 – C_4 – алканов падает из-за снижения парциального давления углеводородов. Известно [4], что молекула H_2O адсорбируется в пористых структурах силикагеля, но может удерживаться и в квазисвободном состоянии.

Литература:

1. Котельников Г.Р. // Ж. прикладной химии 1997, Т. 70, в. 2, с 276
2. Лунин В.В., Четина О.В. // Нефтехимия 1990, Т. 30, №2, с 202
3. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ 2001, Т. 42, №1, с 72
4. Щека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Маркичев И.В. // Успехи химии 1995, Т. 64, в. 5, с 419

КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Климов О.В., Федотов М.А., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: klm@catalysis.ru

В последние годы в России начато производство малосернистых дизельных топлив по стандарту Евро-3, с 2010 г. вводятся требования Евро-4, а с 2014 г. – Евро-5 [1]. Производящиеся в настоящее время в России катализаторы не позволяют достичь требуемой степени очистки от серы [2,3], в связи с этим, возникла потребность в разработке отечественных катализаторов глубокой гидроочистки. Для лучших катализаторов различных мировых производителей, называемых катализаторами пятого поколения [2], характерен сходный поверхностный состав, в котором преобладает Co (или Ni)-Mo-S-фаза второго типа [4], представляющая собой слоистые пакеты MoS_2, допированные по периметру катионами Co или Ni, при этом типичное мольное отношение Co (или Ni):Mo:S= 0,5:1:2. Ранее мы сообщали [5], что приготовление катализаторов нового поколения для получения малосернистого дизельного топлива основано на сочетании 4 основных элементов:

1. Целенаправленный синтез в растворе биметаллических предшественников активных центров, состав и строение которых обуславливает дальнейшее максимально селективное образование Co (или Ni)-Mo-S-фазы второго типа.

2. Использование носителя, имеющего оптимальные, как для стадии приготовления, так и стадии эксплуатации катализатора, текстурные характеристики и состав.

3. Условия нанесения, обеспечивающие сохранение структуры биметаллического соединения при его взаимодействии с поверхностью носителя.

4. Оптимальные условия сушки и активации катализатора.

При этом определяющее влияние на поверхностный состав и, как следствие, на свойства получаемого катализатора, оказывает состав и строение биметаллических соединений, образующихся в пропиточном растворе. Такие соединения часто не могут быть выделены в виде кристаллов и охарактеризованы с помощью

рентгеноструктурного анализа. В данном случае, наиболее информативным методом является ЯМР, позволяющий надежно идентифицировать в растворе структуру соединений, в состав которых входят различные молибденсодержащие анионы [6].

В настоящем докладе описан метод приготовления катализаторов глубокой гидроочистки, основанный на использовании соединений, содержащих различное число атомов молибдена в молекуле. Для синтеза в растворе биметаллических соединений использовали анионы: $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$; $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$; $[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$; $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$. Изучено (ЯМР ^{95}Mo, ^{13}C, ^{17}O, ^{27}Al, ^{14}N, ^{31}P, Raman, FTIR и EXAFS спектроскопия) взаимодействие исходных соединений молибдена с катионами Co^{2+} или Ni^{2+}, а также взаимодействие исходных и полученных биметаллических соединений с Al_2O_3. Установлено, что во всех случаях в растворе Co^{2+} и Ni^{2+} координируются к молибденсодержащим анионам, однако способ координации для разных соединений различен. Заряд анионов позволяет синтезировать в растворе соединения с тем же соотношением металлов, что и в типичных катализаторах гидроочистки. Строение полученных биметаллических соединений не претерпевает значительных изменений при их нанесении на поверхность Al_2O_3 и последующей сушке – сохраняются основные структурные фрагменты, лигандное окружение и координация катионов. После сульфидирования поверхностный состав полученных катализаторов (данные ПЭМВР) близок к описанному в [4]. Полученные образцы испытаны в гидроочистке дизельной фракции, в условиях, типичных для большинства Российских НПЗ. Показано, что на любом из изученных катализаторов может быть получено дизельное топливо с остаточным содержанием серы менее 50 ppm.

Таким образом, показано, что метод приготовления, основанный на синтезе в пропиточном растворе биметаллических Co(Ni)-Mo соединений заданного состава и строения, приводит к получению катализаторов, поверхностный состав и активность которых позволяют отнести их к катализаторам гидроочистки последнего поколения.

Литература:

1. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А., Бородачева А.В., Сизова Е.В. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. №4. С. 252.
2. Нефедов Б.К. // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 20.
3. Рассадин В.Г., Дуров О.В., Васильев Г.Г. и др. // ХТТМ. 2007. №1. С. 3-9.
4. Eijsbouts S., V. den Oetelaar L.C.A., V. Ruijenbroek R.R. //J. Catal. 2005. V. 229. P. 352.
5. Носков А.С., Бухтиярова Г.А., Иванова А.С. и др.// Сборник трудов 7 Международного форума «Топливно-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 10-12.04.2007. С.Петербург 2007 с. 245-248.
6. Федотов М.А., Максимовская Р.И.// Ж. структ. хим. 2006. №5. С. 961.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ

Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
E-mail: lavr@ihcp1.oscsbras.ru

Боратсодержащие оксиды алюминия и циркония известны как эффективные катализаторы и носители катализаторов для различных процессов получения компонентов моторных топлив и продуктов нефтехимии. В данной работе рассмотрено влияние химического состава и термической обработки на формирование боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, их физико-химические и каталитические свойства применительно к процессу олигомеризации бутенов. Синтез катализаторов проводился путем прокаливания (500-800 ^{o}C) гидроксидов алюминия и циркония, предварительно обработанных раствором ортоборной кислоты.

По данным методов ДСК, РФА и ПЭМ показано, что введение оксида бора принципиальным образом влияет на процессы терморазложения гидроксидов алюминия и циркония и кристаллизации оксидных фаз. В ходе формирования боратсодержащего оксида алюминия происходит торможение кристаллизации оксида алюминия и уже при 5 мас.% содержания оксида бора обнаруживаются лишь следы γ-оксида алюминия. При этом установлено протекание химического взаимодействия между исходными компонентами, которое происходит при температуре около 280 ^{o}C, носит ярко выраженный экзотермический характер и, по-видимому, связано с образованием алюмоборатов. Для боратсодержащего оксида циркония введение уже 0.5 мас.% оксида бора приводит к почти двухкратному увеличению содержания тетрагональной модификации ZrO_2 (T) по сравнению с немодифицированным оксидом циркония, в котором доминирует его моноклинная модификация (M). Средняя температура фазового перехода T → M повышается от 450 до 510 ^{o}C.

В интервале содержаний оксида бора 10-25 мас.% эффект торможения кристаллизации фаз оксида алюминия и оксида циркония усиливается. Получаемые в ходе прокаливания при 600 ^{o}C материалы в основном являются аморфными. По

данным ПЭМ лишь на отдельных участках поверхности образцов наблюдаются кристаллиты с характерными размерами 5-10 нм. Аморфное состояние алюмоборатной системы, содержащей 20 мас.% оксида бора, может сохраняться вплоть до температуры 700 ^{o}C. С повышением температуры формирования до 800 ^{o}C происходит кристаллизация бората алюминия $2Al_2O_3 \cdot B_2O$ и грубодисперсного γ-оксида алюминия. При том же содержании оксида бора кристаллизация оксидных фаз циркония происходит при 700 ^{o}C, а средняя температура фазового перехода T → M составляет уже 705 ^{o}C. Повышение содержания оксида бора до 30 мас.% для алюмоборатной системы также приводит к образованию фазы бората алюминия $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, а в случае цирконоборатной системы вновь к формированию оксида циркония преимущественно тетрагональной модификации.

Зависимости величины удельной поверхности боратсодержащих оксидов алюминия и циркония от содержания оксида бора носят экстремальный характер, что соответствует выявленному влиянию оксида бора на фазовое состояние данных систем. Положения максимумов (270 и 234 м^2/г соответственно) достигаются при 20-25 мас.% B_2O_3. Эти катализаторы, формирующиеся при 550-600 ^{o}C в аморфном состоянии, оказались наиболее активными в процессе олигомеризации смеси бутенов промышленного происхождения. При этом показано, что уровень их активности в несколько раз превышает уровень активности немодифицированных оксидов алюминия и циркония. Это связывается с повышенным в 1.7-1.9 раза количеством кислотных центров на поверхности боратсодержащих оксидов алюминия и циркония, что было установлено по данным ТПД молекул аммиака.

Боратсодержащий оксид алюминия является более активным катализатором олигомеризации бутенов, чем боратсодержащий оксид циркония. При температуре процесса олигомеризации 200 ^{o}C, давлении 8 МПа, массовой скорости подачи бутенов 1 ч$^{-1}$ степень превращения бутенов на данном катализаторе может достигать 94.3-96.6 %. При этом в составе жидких продуктов олигомеризации массовая доля компонентов C_5-C_8 составляет 45.3%, компонентов C_9-C_{16} – 54.7%. Данные показатели соответствуют свойствам известных катализаторов олигомеризации на основе сульфат- и вольфраматсодержащего оксида титана. В сравнении с последними боратсодержащий оксид алюминия отличается доступностью, простотой получения, стабильностью в гидротермальных и восстановительных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00271-а).

УД-I-18

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Вержичинская С.В., Шамкина Н.А.

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

E-mail: skudin@muctr.edu.ru

Мембранный реактор (МР) – это устройство, в котором осуществляются одновременно химическая реакция и избирательный (селективный) массоперенос через мембрану реагентов или продуктов реакции, способствующий увеличению выхода целевого продукта. Не смотря на то, что идея мембранного реактора была высказана почти сорок лет назад, она до сих пор не получила широкого промышленного применения. Из множества причин, препятствующих ее промышленной реализации, основными являются: отсутствие мембран, стойких в условиях тех или иных химических реакций, и недостаточная изученность процессов в мембранных реакторах даже на лабораторном уровне.

Неокислительное дегидрирование (НД) пропана, выбранное нами в качестве модельной реакции, представляет собой процесс, который, как полагают, должен восполнить дефицит пропилена, возрастающий на протяжении нескольких последних десятилетий. Привлекательность этого процесса в последнее время стала еще больше благодаря второму продукту – водороду, потребность в котором также постоянно растет. НД − это равновесная эндотермическая реакция с относительно невысоким выходом целевых продуктов, основным способом увеличения которого считается создание новых эффективных катализаторов.

В мембранных реакторах могут использоваться как каталитически инертные, так и каталитически активные мембраны. В первом случае необходимо использовать катализатор. Во втором, его применение необязательно, хотя и возможно. Вопрос о том, какой из этих подходов эффективнее и имеет больше преимуществ, пока остается открытым.

Применяя каталитические мембраны, можно воздействовать на выход целевых продуктов, используя одновременно их каталитические и разделительные свойства. Распространенным и простым способом получения каталитических мембран является придание каталитических свойств газоразделительным мембранам путем нанесения на них каталитических составов, например, методом пропитки. Нами предлагается несколько иной подход, суть которого заключается в формировании пористой структуры из материала катализатора, в результате которого образуется каталитическая газоразделительная мембрана.

УД-I-18

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан способ получения каталитических мембран дегидрирования пропана, которые представляют собой пористые трубчатые элементы, изготовленные из неорганических материалов. Они имеют не менее двух слоев, различающихся поровыми характеристиками. В качестве механической опоры – носителя - использовали керамические и углеродные микрофильтрационные мембраны. В качестве материала, образующего разделительный (в терминах мембранной технологии − селективный) слой мембраны, мы выбрали молибден, соединения которого являются катализаторами многих процессов и, в том числе, дегидрирования пропана.

Этот способ основан на использовании метода химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition или CVD-метод). Сущность CVD-метода заключается в том, что при взаимодействии паров термически нестойкого соединения с нагретой поверхностью происходит его разложение с образованием твердого осадка на этой поверхности. Варьируя условия осаждения, можно изменять форму и размеры осажденных частиц, воздействуя, тем самым, на поровые характеристики образующегося осадка.

Для полученных таким образом мембран определена их собственная каталитическая активность, которую оценивали по степени превращения пропана и селективности по пропилену. Для этого использовали проточный реактор, а мембрану измельчали до частиц определенного размера. Эти же характеристики были определены нами для неизмельченной мембраны в мембранном реакторе. Такой подход позволил выявить вклад как собственных каталитических свойств материала мембраны, так и ее разделительных характеристик.

Полученные результаты были использованы для создания математической модели НД в мембранном реакторе. Эта модель поведения каталитической мембраны построена на основе двух серий экспериментов, проведенных в кинетической области: в реакторе со стационарным слоем катализатора, образованным раздробленной мембраной и в каталитическом мембранном реакторе. Результаты опытов первой серии послужили базой для создания кинетической модели дегидрирования с описанием основных и побочных реакций. Математическая модель НД пропана включает кинетическое описание, полученное в первой серии, и описание процесса переноса через мембрану с параметрами, определяющими факторы разделения компонентов реакционной смеси.

Таким образом, математическая модель дегидрирования пропана в мембранном реакторе раздельно учитывает влияние собственной каталитической активности мембран и фактора разделения продуктов и исходных соединений. Эти характеристики можно независимо установить, избегая сложных и трудоемких экспериментов в мембранном реакторе. Определение фактора разделения можно осуществить на бинарных смесях, состоящих из исходных соединений и продуктов реакции, при низких температурах, когда скорость дегидрирования пропана ничтожно мала, экстраполируя их затем на более высокие. Предлагаемая модель, адекватно описывающая лабораторный эксперимент, открывает путь к проектированию мембранных реакторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 05-08-18001.

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ Co ПО РАЗМЕРАМ В КАТАЛИЗАТОРЕ Co/Al_2O_3 СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

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

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

E-mail: chern@kge.msu.ru

В работах, посвященных проблеме влияния размера частиц Co на активность и селективность СФТ, имеют дело со средними размерами частиц, хотя реальный катализатор характеризуется распределением частиц металла по размерам. Кроме того, в процессе синтеза происходит изменение как среднего размера частиц, так и вида распределения по размерам.

Параметры распределения частиц Co по размерам в катализаторах Co/Al_2O_3 варьировали путем изменения температуры прокаливания (200 ^oC – 500 ^oC), промотированием Pt, добавлением сахарозы в процессе приготовления катализатора. Распределение частиц Co оценивали при помощи магнитных измерений *in situ*. Корректность такой оценки была подтверждена электронномикроскопическими исследованиями.

При увеличении температуры прокаливания средний размер частиц Co и дисперсия распределения увеличиваются. Максимум этих параметров достигается при T прокаливания 400 ^oC, а при переходе к 500 ^oC средний размер несколько снижается. В присутствии Pt наблюдается уменьшение среднего размера частиц Co и сужение распределения по размерам. Использование сахарозы в качестве промотора приводит к существенному уменьшению как среднего размера частиц, так и дисперсии.

Показано, что основным фактором, влияющим на селективность в СФТ, является ширина распределения частиц по размерам. Оказалось, что чем уже распределение, тем выше селективность по C_{5+}. С уменьшением среднего размера частиц менее 6 нм наблюдается рост метанирующей функции катализатора, а для катализаторов со средним размером частиц более 6-7 нм средний размер частиц не влияет на селективность.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант №06-03-32500-а).

УД-I-20

ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Трусова Е.А., Бондаренко Г.Н., Чалых А.Е.[1]

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

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: trusova@ips.ac.ru

Высокая поверхностная энергия наносистем делает их особенно привлекательными для использования во многих каталитических производствах, так как это свойство позволяет проводить технологические процессы в более мягких условиях, чем традиционно принятые. Также одним из требований нашего времени является концепция «мягкой химии» (mild chemistry), заключающаяся в разработке технологических производств, где основной каталитический процесс протекал бы в мягких условиях (температуры – до 200 °С, давление – несколько атмосфер). В «мягкой химии» сырье, реагенты и возможные интермедиаты, должны быть нетоксичными или слаботоксичными и неагрессивными, а побочные продукты и выбросы, помимо этого, - легко нейтрализуемыми. В предлагаемой лабораторной технологии синтеза мезопористых силикатных систем, в которые встроены наноструктурированные формы каталитически активных металлов, объединены нанотехнологические приемы получения материалов с заданными свойствами и принципы «мягкой химии».

В основе технологии – темплатный метод синтеза, который позволяет получать объекты с программируемой морфологией. Для получения металл-силикатных мезопористых систем в качестве источников кремния и металлов были использованы как органические производные (чаще алкоголяты), так и неорганические соли или оксиды. В последние годы использование алкоголятов становится все более распространенным благодаря тому, что это позволяет проводить синтезы при более низких температурах, и на стадии прокаливания отходящие газы содержат только CO_2 и водяные пары. Роль темплатов (Тм), как правило, играли органические N-содержащие соединения. Синтезы проводили в автоклаве при температурах 70-150 °С и аутогенном давлении. Совместный гидролиз-алкоголиз исходных соединений в водно-органической мезофазе проводили в условиях кислотного или щелочного катализа.

Были получены серии мезопористых (30-100 и 80-120 Å) металл(M)-силикатов (M = Al, Fe, Ge, Ni, Ti, Zr) с отношением Si/M в интервале 3-30. На первом этапе синтеза происходило формирование геля-интермедиата, который представлял собой органо-неорганический полимер, где органические фрагменты (R) чередовались с металл(кремний)-кислородными фрагментами: –R-O-Si(Тм)-O-R-O-M(Тм)-O-. Образовавшийся на первом этапе гель имел супрамолекулярную структуру: темплат и сорастворители входили в его состав в молекулярной форме, в большой степени определяя его архитектуру. В ходе последующей термообработки (500 °C) на воздухе органическую часть геля удаляли в виде паров сорастворителей и темплатов, CO_2 и H_2O. Конечный продукт представлял собой однородный слабоокристаллизованный (≤30 %) силикат, где металл был изоморфно встроен в структуру SiO_2 с образованием характерного фрагмента –O-$Si_{см}$-O-$Si_{см}$-O-Si_{ac}(OH)-O-M-O-Si_{ac}-O-Si-. Об изоморфном включении металлов в структуру SiO_2 свидетельствовали характеристичные полосы в области валентных колебаний (1000-1100 $см^{-1}$) асимметричной силанольной группы (Si_{ac}-OH) и в области угловых колебаний (400-500 $см^{-1}$) - для симметричных ионов $Si_{см}$. В Фурье-ИК-спектрах модифицированных систем характеристичные полосы были сдвинуты в сторону больших значений волнового числа, чем в спектрах SiO_2.

Для получения каталитических систем на основе силикатов было проведено инкапсулирование в поры Al- и Ti-силикатов наноструктурированых форм металлов (Ag, Fe, Mn, Ni, Ru) в виде дискретных частиц (кластеры или кристаллиты оксидов или сульфидов) или в виде нанослоев (70-100Å). Для этого использовали микроэмульсии или микросуспензии, имевшие в своем составе органические темплаты. Введение металла в поры силикатов осуществляли двумя путями: в одном случае формирование кристаллитов проводили непосредственно в порах из микроэмульсии, в другом – кристаллиты получали в «свободном» виде с использованием криоэффекта на стадии получения аэрогеля и затем инкапсулировали в поры из микросуспензии. На примере системы $NiO*Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$ методом Фурье-ИК-спектроскопии показано, что между введенными кристаллитами NiO (41-47 Å) и силикатной основой системы образуется химическая связь (полосы в областях 400-500 и 1000 -1100 $см^{-1}$).

Разработанная лабораторная технология позволяет контролировать размеры мезопор силикатов и частиц вносимой в них каталитической фазы, а также толщину слоистого покрытия внутри пор. К тому же она является экологически приемлемой и не требует больших энергетических затрат.

УД-I-21

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ «СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ»: ДИЗАЙН ФАЗОВОГО СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Гордеева Л.Г., Аристов Ю.И.

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

E-mail: gordeeva@catalysis.ru

В настоящее время адсорбционные технологии используются в многочисленных промышленных процессах: очистка и разделение газов, адсорбционные тепловые насосы и холодильники, поддержание фиксированной влажности, активная тепловая защита и т.д [1], причем требования к адсорбентам могут кардинально отличаться для разных приложений. Традиционно подбор адсорбента для конкретного приложения осуществляется путем перебора уже существующих адсорбентов.

В данной работе рассматривается альтернативный подход, который заключается в целенаправленном синтезе адсорбента со свойствами, необходимыми для данного приложения. В рамках этого подхода необходимо решить две задачи: а) сформулировать требования к идеальному адсорбенту, оптимальному для заданного приложения, и б) синтезировать реальный адсорбент, свойства которого наиболее полно удовлетворяют этим требованиям. Требования могут быть выражены в виде условий (температура и давление), при которых адсорбент должен поглощать сорбтив, или в форме оптимальной изотермы (изобары) адсорбции. Такая задача ставится и для традиционных однокомпонентных адсорбентов [2], однако, возможности регулирования сорбционных свойств многокомпонентных материалов намного шире [3-7].

В данной работе рассматриваются нанокомпозитные сорбенты «соль в пористой матрице» (АСПМ). Эти двухкомпонентные системы состоят из неорганической соли, диспергированной до наноразмеров путем помещения в мезопоры матрицы (силикагели, оксиды алюминия, пористые угли, природные глины и т.п.) [3-8]. Оказалось, что АСПМ обладают рядом преимуществ перед традиционными адсорбентами: а) они способны поглощать большое количество (0,6 - 1,4 г/г) паров воды, спиртов (метанола, этанола) и аммиака; б) для их регенерации требуется невысокая температура (70-120 °С), и, главное, в) их свойства можно целенаправленно «конструировать» в соответствии в требованиями конкретного приложения.

Систематические исследования АСПМ показали [7, 9], что соль является активным компонентом композита, и именно ее сорбционные свойства имеют преобладающее значение. Важна и роль пористой матрицы, которая не только сама способна поглощать сорбтив, но и служит диспергирующей средой для внесенной соли, ускоряет перенос тепла и сорбтива.

В работе представлены результаты исследования химического и фазового состава АСПМ, которые позволили понять закономерности формирования композитов, выделить ключевые параметры и научиться целенаправленно конструировать их свойства. Показано, что химический, фазовый состав и сорбционные свойства нанокомпозитов можно варьировать в широких пределах с помощью целого ряда независимых параметров, а именно: а) химической природы соли и матрицы; б) степени диспергирования соли, или пористой структуры матрицы; в) содержания соли; с) условий синтеза композитов; а также г) использования двух активных компонентов. Приведены примеры влияния каждого из этих параметров на сорбционные свойства новых композитных поглотителей воды, метанола и аммиака. Продемонстрирована возможность целенаправленного конструирования этих нанокомпозитов со свойствами, перспективными для следующих практических приложений: адсорбционные тепловые насосы, осушка сжатого воздуха, очистка газов, поддержания постоянной влажности для экспонирования, хранения и транспортировки музейных ценностей, запасание низкотемпературного тепла и др.

Авторы благодарят всех коллег, которые на разных этапах принимали участие в разработке и исследовании АСПМ, в первую очередь, М.М. Токарева, С.И. Прокопьева, И.С. Глазнева, И.А. Симонову, А.В.Губаря и Ж.В. Веселовскую. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 07-08-13620).

Литература:

1. A. Dabrowski, Advances in Colloid and Interface Science, **93** (2001) 135.
2. R.T. Yang, Advances in Chemical Engineering, **27** (2001) 79.
3. Л.Г. Гордеева, А.В. Губарь, Л.М. Плясова, В.В. Малахов, Ю.И. Аристов, Кинетика и Катализ, **46** (2005) 7806.
4. Л.Г. Гордеева, И.С. Глазнев, В.В. Малахов, Ю.И. Аристов, ЖФХ, **77** (2003) 2019.
5. L.G. Gordeeva, E.V. Savchenko, I.S. Glaznev, V.V. Malakhov, Yu.I. Aristov, J. Coll. Interface Sci., 301 (2006) 685.
6. L. Gordeeva, A. Freni, G. Restuccia, Yu. Aristov, Ind. Engn. Chem. Res. **46** (2007) 2747.
7. Yu.I. Aristov, J. Chem. Engn. Japan, 40 (2007) 1241.
8. V.E. Sharonov, J.V. Veselovskaya, Yu.I. Aristov, Int.J. Low Carbon Techn. **1** (2006) 191.

Yu.I. Aristov, J. Engn.Thermophysics, **16** (2007) 63.

УД-I-21

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ С МЕЗОФАЗНОЙ И ГЕЛЕОБРАЗНОЙ СТРУКТУРАМИ В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ

Мельгунов М.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: max@catalysis.ru

В работе проводится сравнение эффективности использования силикатов двух типов с мезофазной двумерной гексагональной и гелеобразной структурами для задач адсорбции и катализа на уровне математических моделей и эксперимента. Моделирование показывает, что время пребывания молекул в однородных цилиндрических порах (модель мезофазных силикатов), имеет меньшую дисперсию по сравнению с порами, образованными между сферами (модель пористого пространства силикагелей). На практике это приводит к сужению хроматографических пиков и, соответственно, улучшению эффективности разделения углеводородов C_1 – C_6. В докладе приведены результаты газо-хроматографических исследований на пористослойных капиллярных колонках с МСМ-41 в виде стационарной фазы, показывающие превосходство таких колонок по сравнению с имеющимися зарубежными аналогами по эффективности на 10-20% и по предельной загрузке в 5 – 10 раз. Это позволяет повысить на порядок чувствительность хроматографического анализа за счет использования проб большего объема, либо в несколько раз уменьшить время анализа за счет использования коротких колонок при традиционном для капиллярной газовой хроматографии пробоотборе.

Для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ моделирование показывает, что при близких значениях конверсии А селективность по промежуточному продукту в ~ 1.5 раза выше для мезофазных силикатов по сравнению с силикагелями при одинаковых текстурных характеристиках (удельная поверхность, пористость, средний размер пор). Приведено сравнение с каталитическим экспериментом.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ЧЕРЕЗ ТЕРМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ АДСОРБИРОВАННЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

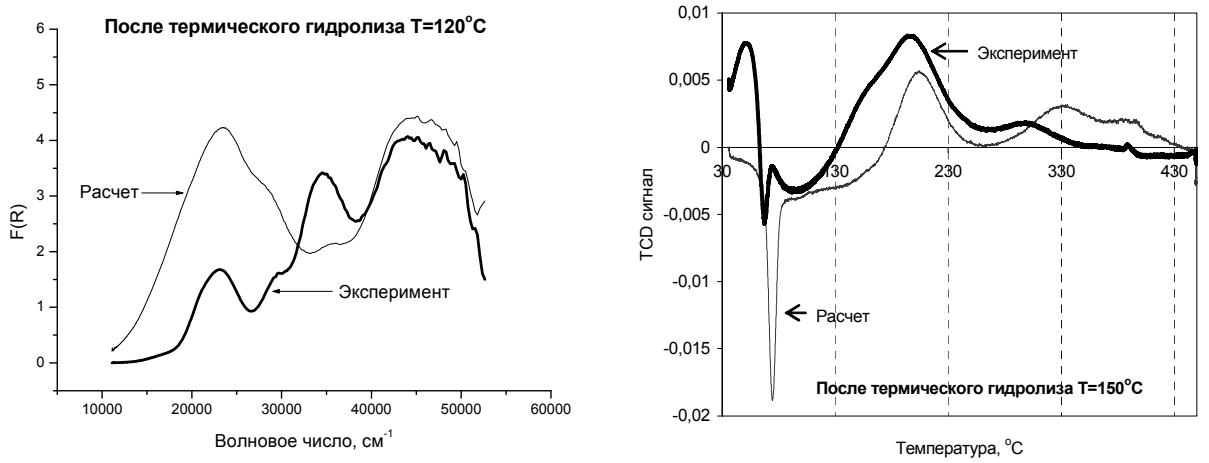
E-mail: obelska@ihcp1.oscsbras.ru

Широкое распространение биметаллических катализаторов инициирует исследования, связанные с изучением взаимодействия соединений металлов на различных этапах синтеза: от приготовления пропиточных растворов до высокотемпературной обработки закрепленных на носителе комплексов. В частности, это относится и к $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ каталитической системе, которая стала особенно актуальной в контексте попыток частичной замены платины на менее дорогостоящий палладий в катализаторах риформинга [1]. В этой области, однако, отсутствует систематическая информация о характере взаимодействия комплексов данных металлов между собой в процессе синтеза катализаторов. Целью настоящей работы являлось исследование особенностей превращений хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии в условиях термического воздействия в широком интервале температур (25-150 ^{o}C) как в водном растворе, так и на поверхности оксида алюминия.

С использованием электронной спектроскопии и потенциометрических измерений было установлено, что повышение температуры инициирует взаимодействие между комплексами платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии в водном растворе. В результате такого взаимодействия замедляется гидролиз лабильного палладиевого комплекса, и в то же время происходит глубокий гидролиз (вплоть до образования нерастворимого гидроксокомплекса Pt(IV)) хлорплатинат-иона, скорость гидролиза которого в обычных условиях (T=25 ^{o}C) ниже скорости гидролиза $[PdCl_4]^{2-}$ более чем в 10^6 раз. Наблюдаемая миграция хлоридных ионов от четырехвалентного компонента к двухвалентному инициируется температурным воздействием, вероятно, за счет ускорения реакции лигандного обмена в платиновом комплексе.

Исследование методом ЭСДО комплексов, адсорбированных на поверхности оксида алюминия, показало, что в условиях гидротермального воздействия при

120-150 ^{o}C присутствие хлоридных комплексов платины препятствует образованию полиядерных гидролизованных форм палладия (рис. 1а), а в дальнейшем при восстановительных обработках (рис. 1б) предотвращает образование гидридов палладия и сохраняет металл в дисперсном состоянии в готовом катализаторе.



а б

Рис. 1. ЭСДО (а) и профили ТПВ (б) совместно сорбированных хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) после их термического гидролиза на поверхности γ-Al_2O_3: экспериментальные и расчетные, полученные суперпозицией спектров комплексов платины и палладия в монометаллических образцах после термического гидролиза в тех же условиях.

Таким образом, термическое воздействие на хлоридные комплексы платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии, как в растворе, так и в адсорбированном состоянии на поверхности оксида алюминия, способно инициировать взаимодействие между комплексами. В процессе такого взаимодействия наблюдается внутрисферный обмен лигандами, в результате которого происходит ускорение гидролиза хлорплатинат-иона под действием хлоридного комплекса палладия без изменения состава последнего. Обнаруженный эффект важен для понимания поверхностных процессов и обоснованного выбора условий при синтезе нанесенных биметаллических систем и конструирования катализаторов с заданным дисперсным состоянием металла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32862).

Литература:

1. А.С. Лисицын, В.И. Пармон, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов. Российский химический журнал. 2006, №4, С. 140-153.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЯ В Pd/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРАХ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА С CO МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Данилова И.Г., Боронин А.И., Славинская Е.М., Амосов Ю.И., Иванова А.С.

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

E-mail: danig@catalysis.nsk.su

Палладиевые катализаторы, нанесенные на оксиды, характеризующиеся высокой лабильностью решеточного кислорода, такие как оксид церия, проявляют высокую активность в реакции низкотемпературного окисления CO. Активность Pd/CeO_2 систем связывают с характером взаимодействия металл-носитель, с дисперсностью и состоянием палладия. Свойства носителя играют важную роль в закреплении палладия и формировании активного компонента под воздействием реакционной среды. В данной работе целенаправленно исследовано влияние способа получения оксида церия и температуры его прокалки на взаимодействие палладия в Pd/CeO_2 системах с CO методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК спектры регистрировали на спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 700-6000 $см^{-1}$. Полученные данные сопоставлены с активностью Pd/CeO_2 катализаторов в реакции окисления CO кислородом методом light-off в автоматизированной установке с проточным реактором. Носители и катализаторы дополнительно были проанализированы методами РФЭС, УФ-Вид СДО и ПЭМ.

Оксид церия был получен следующими способами: 1) терморазложением на воздухе, 2) осаждением аммиаком, 3) осаждением с NH_4HCO_3; с финишной прокалкой при 450°, 600° и 800 °C в течение 4 часов. В качестве предшественников использовали нитрат церия (III) и церия (IV). Было показано, что способ приготовления носителя определяет его $S_{уд.}$ При терморазложении $Ce(NO_3)_3$ с последующей прокалкой при 450 °C образуется CeO_2 с $S_{уд.}$=85-100 $м^2/г$, при осаждении $Ce(NO_3)_3$ аммиаком – $S_{уд.}$=113 $м^2/г$, при осаждении $Ce(NO_3)_4$ аммиаком – $S_{уд.}$=50-55 $м^2/г$, а при осаждении $Ce(NO_3)_3$ с NH_4HCO_3 - $S_{уд.}$=17 $м^2/г$. Pd/CeO_2 катализаторы готовили пропиткой из растворов нитрата палладия с финишной прокалкой при 450 °C.

Нанесение палладия на CeO_2 (450 °C), полученный по методу 1 ($S_{уд}$=87$м^2/г$), приводит к формированию на его поверхности кластеров металлического палладия и фазы взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя (условно $PdCeO_x$). В спектрах РФЭС к поверхностной палладий-церий-оксидной фазе отнесли линию с $E_b(Pd3d_{5/2})$ = ~337.5 - 338.0 эВ. В ИК спектрах при адсорбции CO наблюдали появление серии п.п.: 2125-2130 $см^{-1}$; 2105 $см^{-1}$; 2055, 2090 и 1850-1970 $см^{-1}$,

характеризующих комплексы CO с Pd^{1+}, $Pd^{\delta+}$ и Pd^0, соответственно. Выдерживание катализатора в присутствии газовой фазы CO при 25 °C приводит к очень быстрому восстановлению Pd^{1+} и $Pd^{\delta+}$ (предположительно, в составе фазы PdCeOx) до Pd^0 (исчезновение п.п. 2125-2130 $см^{-1}$ и 2105 $см^{-1}$, и рост интенсивностей п.п. 2070-2090 и 1850-1970 $см^{-1}$, характеризующих линейные и мостиковые комплексы CO с Pd^0) и окислению до Pd^{2+} (появление п.п. 2145 $см^{-1}$). Активность таких катализаторов в низкотемпературном окислении CO очень высока (T_{50}=48 °C для 1% Pd/CeO_2-1-450°C). Повышение температуры прокаливания CeO_2 до 600 °C при нанесении палладия сопровождается увеличением доли металлических кластеров палладия в общем содержании активного компонента и приводит к их более однородному распределению по поверхности фазы взаимодействия, в которой имеется большее содержание кислорода. Скорость восстановления Pd^{1+} и $Pd^{\delta+}$ в составе фазы PdCeOx в присутствии газообразного CO до металлических кластеров для катализатора Pd/CeO_2-1-600°C выше, чем Pd/CeO_2-1-450°C. Это сопровождается ростом активности (T_{50}=36°C для 1% Pd/CeO_2-1-600°C).

Нанесение палладия на CeO_2 (450 °C), полученный по методу 2, ($S_{уд}$=113$м^2$/г), приводит к более высокой диспергации палладия и формированию, в основном, фазы взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя. В присутствии газовой фазы CO обнаружено лишь частичное восстановление Pd^{1+} и $Pd^{\delta+}$ до Pd^0. Активность данных катализаторов в низкотемпературной области окисления CO невысока (T_{50}=158 °C для 1% Pd/CeO_2-2-450°C). На поверхности катализаторов, нанесенных на CeO_2 (450 °C), полученный осаждением аммиаком как из $Ce(NO_3)_3$, так и $Ce(NO_3)_4$, методом ИКС обнаружено высокое содержание карбонатных структур. Сделано предположение, что декорирование поверхности карбонатными структурами приводит к более низкой скорости восстановления $PdCeO_x$ фазы в присутствии газообразного CO до металлических кластеров, определяющих низкотемпературную активность катализаторов.

Нанесение палладия на CeO_2, прокаленный при 800 °C, ($S_{уд.}$ 3-4 $м^2$/г), не приводит к его диспергации на поверхности и взаимодействию с носителем. Формируется хорошо окристаллизованная фаза PdO (п.п. адсорбированного CO 2160 $см^{-1}$, $E_b(Pd3d_{5/2})$ = ~336.9 эВ), которая не проявляет низкотемпературной активности в реакции окисления CO (например, для катализатора 1% Pd/CeO_2-1-800°C, T_{50}=192 °C). Из полученных данных следует, что способность к легкому (по сравнению с PdO) восстановлению палладия в составе фазы взаимодействия $PdCeO_x$ под воздействием компонентов реакционной среды играет ключевую роль в окислении CO при низкой температуре на этих катализаторах. Предложены методы синтеза носителя, на поверхности которого возможно формирование активной палладий-церий-оксидной фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 07-03-00797 и № 07-03-12218.

УД-I-25

МИГРАЦИЯ Pd НА γ-AI_2O_3+$Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ ПОДЛОЖКАХ

Денисов С.П., Большаков А.М.[1], Данченко Н.М., Порсин А.В.

Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: ambolsh@mail.ru

До сих пор, единственный эффективный путь снижения токсичности отработавших газов автотранспорта с бензиновым двигателем – это применение трехфункциональных (TWC – three way catalysts) катализаторов, обеспечивающих одновременную конверсию монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Наиболее широкое применение в качестве таких катализаторов имеют композиции на основе Pd и Rh.

В результате исследования Pd-Rh катализаторов, нанесенных на γ-AI_2O_3+$Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ подложку обнаружена многостадийная миграция платиновых металлов в условиях высокотемпературной конверсии CO, NOx и углеводородов. На первом этапе происходит поверхностная миграция металлов на AI_2O_3, приводящая к их агломерации и образованию Pd-Rh сплава. Далее происходит газофазная миграция металлов на фазу $Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$, сопровождающаяся сегрегацией сплава и образованием эпитаксиального контакта металл-подложка. При этом проявляется эффект самоорганизации наночастиц Pd на фазе $Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ в интервале 950-1050 °C, выраженный в диспергировании агломератов с образованием стабильных наночастиц.

Полученные данные нашли применение при создании нового высокостабильного катализатора.

УД-I-26

СИНТЕЗ МЕДЬ (СЕРЕБРО) СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Житнев Ю.Н., Тверитинова Е.А., Лунин В.В.

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

E-mail: zhitnev@kge.msu.ru

Медь (серебро) содержащие катализаторы получали при взрывном разложении ацетиленидов соответствующих металлов. Важным фактором данного метода является высокая скорость разложения прекурсора, обеспечивающая неравновесность процесса. Это позволяет получать значительную часть образующегося металла в активной форме малых размеров (~ 50 нм), сохраняющей поверхностные дефекты, весьма важные для катализа.

Показано, что доля активных частиц металла, определяющая каталитическую активность, селективность и нижний температурный «порог» каталитической реакции, существенно зависит от условий подрыва ацетиленидов.

Ацетиленид меди высушивался на воздухе. Взрывное разложение проводилось как тепловым подрывом в воздушной атмосфере, так и инициированием электрической искрой образца после откачки воздуха до давления 5 Па. Продукты взрывного разложения – мелкодисперстный аморфный углерод и частицы меди – исследовались методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что продукты разложения ацетиленида меди при электроискровом инициировании проявляют высокую активность и селективность в реакции дегидрогенизации пропанола-2 уже при температуре 60 ^{o}C [1].

Ацетиленид серебра готовился пропусканием ацетилена через взвесь частиц крупнопористого силикагеля (~ 5 м^2/г) в растворе азотнокислого серебра. Образовавшаяся смесь ацетиленида серебра и силикагеля высушивалась на воздухе и подрывалась электрической искрой после откачки воздуха до давления 5 Па. Исследования продуктов разложения ацетиленида серебра методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показали наличие частиц серебра размерами 40 – 100 нм. Полученный таким образом катализатор, при изучении его импульсным микрокаталитическим методом, показал высокую активность в реакциях окисления этилена и пропилена уже при температуре 40 ^{o}C.

Литература:

1. Ю.Н. Житнев, Е.А. Тверитинова, В.В. Лунин //Журнал физической химии, 2008, **82**, № 1, с. 157.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Кущ С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
E-mail ksd@icp.ac.ru

Последнее время повысился интерес к катализаторам, включающим благородный металл и новые носители. В данной работе в качестве носителей платины нами исследованы углеродные наноматериалы (УНМ) графеновой структуры – однослойные (ОНТ) и многослойные (МНТ) нанотрубки и нановолокна (НВ). Наноразмерность углеродных кластеров позволяет полагать, что кластеры платины также будут наноразмерными и это обеспечит высокую активность катализаторов.

ОНТ и МНТ получены электродуговым методом [1], нановолокна получены каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси НВ 1 [2] и этена НВ 2 [3].

Необходимым условием приготовления эффективного катализатора является прочное закрепление платины на поверхности УНМ. Для выполнения этого условия необходимо наличие на поверхности носителя функциональных групп и использование предшественников металлов, способных образовывать ковалентные связи с этими группами.

ОНТ, МНТ и НВ не содержат функциональные группы, пригодные для закрепления платины, они содержат только плоские (НВ 1 и НВ 2) или свернутые (ОНТ и МНТ) графеновые листы с ароматической системой сопряжения. Обработка окисляющими кислотами (HNO_3, HNO_3+H_2SO_4) позволила ввести в ОНТ, НВ и МНТ карбоксильные группы, способные реагировать с H_2PtCl_6. При взаимодействии $PtCl_6^{2-}$ выделяется HCl, поэтому для смещения равновесия необходимо ввести в реакционную смесь органическое основание, которое не превращало бы ион $PtCl_6^{2-}$ в $Pt(OH)_6^{2-}$. В этом отличие нашего подхода от работ [4, 5].

Платину на УНМ наносили из водных растворов. К суспензии УНМ, предварительно подвергнутой ультразвуковой обработке, при непрерывном перемешивании в присутствии основания прикапывали в течение 2-3 часов раствор H_2PtCl_6. Восстановление проводили формиат-ионом. Закрепление восстановленной платины может осуществляться донорно-акцепторной связью Pt с неподеленной

электронной парой кислорода функциональных групп, однако количество введенных карбоксильных групп невелико и закрепить удается только 18-20 % платины.

Исходные УНМ и полученные катализаторы охарактеризованы методами термогравиметрии, рентгеновской дифракции, элементного анализа, измерения поверхности и электронной микроскопии.

Размеры кластеров платины на УНМ рассчитаны по уравнению Шерера для линии Pt(220) и составляют 6-8 нм.

Полученные таким образом катализаторы были испытаны в модельных реакциях гидрирования децена-1 и нитробензола.

Литература:

1. Tarasov B.P., Muradyan V.E. et al. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi_2 catalysts.// Carbon. 2003, **41** (7). Pp. 1357-1364.
2. Ткачев А.Г., Негров В.Л., Блинов С.В. и др. Промышленное производство и применение наноструктурных углеродных материалов «Таунит» // «Углеродные наноструктуры». Сборник научных трудов. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. Минск, 2006, с.142-147.
3. Володин А.А., Фурсиков П.В. и др. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем. // Известия АН. Серия химическая, 2005, №10, с. 2210-2214.
4. Yu R., Chen L. et al. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification.// Chem. Mater. 1998, **10**. Pp. 718-722.
5. Xing Y. Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes. J.Phys. Chem. B, 2004, **108**, 19255-19259.

УД-I-28

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Магаев О.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Крейкер А.А., Князев А.С., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск

E-mail: mov_26@mail.ru

Материалы, полученные на основе гидролиза и конденсации алкоксисиланов и их производных, широко используются в качестве носителей для получения различных катализаторов. Таким способом формируются системы металл/M_xO_y (M – Zr, Si, Ti и др.), где частица металла стабилизирована в пористой структуре оксидного носителя. Способ введения добавок к гидролизующемуся алкоксиду в виде солей различных металлов позволяет получать каталитические системы с заданной структурой, физико-химическими и каталитическими свойствами.

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей направленного синтеза блочного носителя на основе SiO_2, обладающего высокой термоустойчивостью и неразрушающегося под действием водяных паров, характеризующегося развитой пористой структурой, обеспечивающей заданное распределение и доступность активного компонента, для приготовления высокоактивных серебросодержащих катализаторов процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль.

В работе установлено влияние основных параметров процесса синтеза блочного аэрогеля – носителя (состав реакционной смеси, время созревания геля, концентрация и объем раствора аммиака (применяющегося для варьирования размера пор), режим сушки (скорость нагрева и охлаждения), а также температура отжига) на пористую структуру, устойчивость к разрушению в процессе термообработки и эксплуатации в условиях катализа. С использованием приемов золь-гель технологии авторами разработана методика получения катализатора на основе силикатного носителя с иммобилизованными наночастицами серебра для парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Принцип стабилизации наночастиц металла в сетчатой структуре носителя позволяет сохранять структуру и активность катализатора на протяжении длительного времени. Полученные таким способом блочные – аэрогели оксида кремния в присутствии порообразователя – полиэтиленгликоля с различной молекулярной массой – после ряда термообработок приобретают бимодальное распределение пор (1-10 нм, 0,2-0,5 мкм) и устойчивость материалов к растрескиванию.

УД-I-28

Введение активного компонента в пористую структуру аэрогеля осуществляется пропиткой готового носителя раствором соли серебра. Восстановление ионов серебра до металлического состояния осуществляется непосредственно в условиях окислительно-восстановительного воздействия реакционной смеси кислород/спирт. Методами ПЭМВР и УФ – спектроскопии показано, что серебро находится в наноразмерном состоянии.

С целью получения заданного распределения активного компонента вдоль поверхности носителя варьировалась максимальная температура отжига систем. Показано, что при повышении температуры отжига от 500-800 ^{o}C на поверхности носителя снижается содержание силанольных групп, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на равномерность распределения активного компонента – серебра – и продолжительность активной работы катализатора в условиях процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Установлено, что селективность по глиоксалю для катализатора, полученного на основе носителя с гидрофильной поверхностью, составляет ~ 80 % мол. и ~50 % мол. для гидрофобной системы. Конверсия этиленгликоля в обоих случаях лежит в пределах 90-95 % мол, что сравнимо с конверсией на поликристаллических серебряных катализаторах, традиционно используемых в процессах парциального окисления спиртов. Равномерное распределение частиц серебра по поверхности силикатной матрицы определяет высокую начальную активность каталитических систем. Для гидрофильной матрицы характерен устойчивый режим реализации каталитического процесса без потери селективности, что свидетельствует о высокой стабильности активных центров поверхности – наночастиц Ag. Для гидрофобной матрицы, напротив, доля неселективных превращений этиленгликоля значительно больше, что может быть связано с изменением химического состава поверхности, на которой под воздействием реакционной смеси формируются центры глубокого окисления этиленгликоля.

Таким образом, разработана и оптимизирована методика направленного синтеза силикатных носителей, обладающих устойчивостью к воздействию высокотемпературной смеси сложного состава, позволяющая получить высокоэффективную каталитическую систему, превосходящую показатели массивных серебряных катализаторов в парциальном окислении спиртов.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ № МД-968.2007.3, а также гранта №336 Администрации Томской области.

КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ АКТИВАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКАНОВ

Рустамов М.И., Бабаева Ф.А., Абасов С.И.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: feridan@rambler.ru

Селективность и активность действия би(поли)металлнанесенных катализаторов зависит как от фиксации и состояния активирующих компонентов, так и от их взаимодействий между собой и с носителем. В сложных катализаторах эти факторы взаимосвязаны, а их выявление трудноразрешимая проблема. В некоторых случаях возможность проведения конкретной реакции на механической смеси, содержащей отдельные компоненты сложного катализатора (СК), позволяет упростить решение этой проблемы, имеющей важное значение для успешного конструирования соответствующих катализаторов.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния условий приготовления отдельных компонентов $M,ReO_x/Al_2O_3$ (M=Ni) катализаторов на ароматизацию метана и дегидрирование пропана.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили контакты Ni/ Al_2O_3 (приготовленный по [1]), ReO_x/Al_2O_3, Ni, ReO_x/Al_2O_3 [2] и Н-цеолит (Y, M, ZSM-5, формованные алюмогелем) и их механические смеси. Превращения метана (650°) и бензол-пропановых смесей ($180\text{-}400^o$) проводили на атмосферной проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора. Анализ полученных продуктов реакции анализировали хроматографически.

Результаты и обсуждение

Невосстановленный Ni/ Al_2O_3, содержащий высокодисперсные частицы металла, проводит ароматизацию метана как в присутствии небольших количеств смеси газообразного кислорода ($CH_4 : O_2 = 9:1$), так и без него. В отсутствие кислорода выход бензола составляет ~6% и катализатор быстро дезактивируется [1]. В отличие от Ni/ Al_2O_3, ReO_x/Al_2O_3 не активирует превращений низкомолекулярных алканов.

Превращение метана на СК -Ni/ Al_2O_3+ ReO_x/Al_2O_3 в присутствии кислорода ($CH_4 : O_2 = 9:1$) идентично его превращению на Ni/ Al_2O_3. В отсутствие газообразного

кислорода выход бензола на СК также близок выходу бензола на Ni/ Al_2O_3, но присутствие ReO_x/Al_2O_3 способствует увеличению продолжительности реакционного периода превращения метана. Продолжительность реакционного периода зависит от концентрации нанесенного рения. С ростом концентрации Re до 0,5 мас.% стабильность действия СК возрастает. Дальнейший рост концентрации Re до 1,0% не оказывает влияние на этот параметр.

Учитывая, что восстановленный водородом ReO_x/Al_2O_3 не оказывает воздействия на выход бензола, предполагается участие частиц кислорода, входящего в ReO_x, в активации метана, а свойства металлалюморениевого катализатора зависят от способа фиксации Ni.

Условия приготовления $M,ReO_x/Al_2O_3$ способствуют снижению (отсутствию) у них В-кислотных функции. Согласно полученным данным, ниже 400° $M,ReO_x/Al_2O_3$ практически не активирует превращений низкомолекулярных алканов. Н-формы цеолитов также неактивны в подобных превращениях. СК, представляющие собой $Ni,ReO_x/Al_2O_3$+Н-цеолиты, также не способны активировать превращения пропана. Только с введением в реакцию бензола СК приобретают способность к активации пропана. В интервале температур 180-400° бензол-пропановые смеси на подобных СК превращаются в продукт алкилирования – кумол, а с ростом температуры происходит образование и возрастание выходов пропена и ароматических углеводородов C_9. Учитывая отсутствие продуктов превращения при конструировании бензол-пропановых смесей $Ni,ReO_x/Al_2O_3$ или Н-формами цеолитов, отмеченную активацию пропана можно объяснить участием в процессе протонов, переносчиком которых с Н-форм цеолита на металлические центры являются молекулы бензола. Благодаря дополнительной трансферазной функции бензола СК приобретают способность проводить низкотемпературную активацию пропана.

Полученные результаты объяснены с точки зрения сопряженности восстановительно-окислительной и кислотных стадий изученных превращений бензол-пропановых смесей.

Литература:

1. Дадашев Б.А., Абасов С.И, Бабаева Ф.А./ «Кинетика и катализ», 1991, т.32, №1, с. 210-213.
2. Дадашев Б.А.,Абасов С.И., Бабаева Ф.А./С.И Патент РФ, №1811153, 1993 г.

СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ХРОМА

Сименцова И.И., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Докучиц Е.В., Юрьева Т.М., Целютина М.И.[1]

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

[1]ОАО Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, Ангарск

E-mail: sii@catalysis.nsk.su

Выявлены особенности формирования никель-хромового катализатора, имеющего высокую активность в реакциях газофазного гидрирования бензола в циклогексан и предпочтительного метанирования CO в водородобогащенном синтез газе. Разработана экономичная и соответствующая установленным экологическим нормам методика приготовления катализатора из доступного и дешевого сырья – металлического никеля, хромового ангидрида (CrO_3) и азотной кислоты.

Известные технологии синтеза никель-хромового катализатора предусматривают использование в качестве сырья либо коммерческих нитратов Ni^{2+} и Cr^{3+}, либо предполагают раздельное растворение никеля и восстановление шестивалентного хрома с применением этилового спирта. Использование коммерческих нитратов приводит к увеличению стоимости катализатора. Второй способ требует использования этилового спирта и не отвечает в полной мере современным экологическим нормам, т.к. растворение никеля в азотной кислоте сопровождается выделением оксидов азота. В связи с этим актуальной становится разработка метода приготовления катализатора с получением нитратов никеля и хрома без дополнительного использования восстановителя и без образования высших оксидов азота. Предлагаемый метод предполагает проведение процесса получения раствора нитратов Ni^{2+} и Cr^{3+} в одну технологическую стадию.

Несмотря на благоприятную термодинамику окисления Ni^0 шестивалентным хромом, растворения никеля в растворах хромовой кислоты не происходит. Катализатором окислительно-восстановительной реакции между Cr^{6+} и Ni^0 является нитрат-анион. На первой стадии каталитического цикла металлический никель окисляется азотной кислотой, образуя анионы NO_2^- :

$$Ni^0 + 2\ NO_3^- \rightarrow Ni^{2+} + 2\ NO_2^-. \qquad (1)$$

Азотистая кислота нестабильна и, в отсутствии соединений Cr^{6+} в растворе, распадается с выделением оксидов азота:

$2\ NO_2^- + 2H^+ \rightarrow N_2O_3 + H_2O \rightarrow NO + NO_2 + H_2O.$ (2)

Совокупность реакций (1) и (2) составляет известную брутто-реакцию растворения металлического никеля в азотной кислоте с образованием оксидов азота. Однако бихромат анион $(Cr_2O_7)^{2-}$, образующийся при растворении хромового ангидрида в кислой среде, способен взаимодействовать с анионами NO_2^-. При этом Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+}, а нитрит-анион окисляется до NO_3^-:

$(Cr_2O_7)^{2-} + 2\ NO_2^- + 10\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 2\ NO_3^- + 5\ H_2O.$ (3)

Реакция (3) является второй, замыкающей стадией каталитического цикла окислительно-восстановительного взаимодействия Cr^{6+} и Ni^0. Суммарное уравнение реакций (1) и (3) можно представить следующим образом:

$3\ Ni + H_2Cr_2O_7 + 12\ HNO_3 = 3\ Ni(NO_3)_2 + 2\ Cr(NO_3)_3 + 7\ H_2O.$ (4)

В кислой среде (при pH < 1) реакция (3) сильно сдвинута вправо, поэтому образования сколько-нибудь значительного количества оксидов азота не происходит. С другой стороны, термодинамика процесса обусловливает высокую степень превращения Cr^{6+}. Следовательно, химизм взаимодействия металлического никеля, Cr^{6+} и азотной кислоты обеспечивает возможность контроля полноты восстановления шестивалентного хрома - при полном его превращении образующийся на стадии (1) нитрит анион начинает разлагаться по реакции (2) и в этом случае происходит выделение оксидов азота, которое можно легко регистрировать датчиками-газоанализаторами. Таким образом, предлагаемый метод приготовления растворов нитратов никеля и хрома обеспечивает простой и надежный способ контроля полноты восстановления Cr^{6+}.

Последующее соосаждение никеля и хрома проводили раствором карбоната натрия при температуре 65 ^oC и pH=7,2. В процессе соосаждения образуются гидроксокарбонаты никеля-хрома, которые по данным РФА и ИК-спектроскопии имеют структуру типа гидроталькита. В процессе последующей термической обработки наблюдается ступенчатое разложение гидроксокарбонатов, сопровождающееся удалением карбонатных и гидроксильных групп, и при температуре близкой к 400 ^oC формируется оксид с простой кубической структурой.

Каталитические свойства образцов исследовали в реакциях гидрирования бензола и гидрирования CO в водородсодержащем синтез газе (в реакции предпочтительного метанирования CO в присутствии CO_2) в интервале температур 180-240 ^oC. Результаты исследования подтвердили высокую активность полученных катализаторов, а также показали их избирательность в реакции предпочтительного гидрирования CO в присутствии CO_2.

Данное исследование выполнено в рамках договора ИК СО РАН и ОАО АЗКиОС.

УД-I-31

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕЗИСА Ni-Cu-Cr/2%Ce/(θ+α)Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

Тунгатарова С.А., Салахова Р.Х., Байжуманова Т.С., Масалимова Б.К., Сасс А.С., Умбеткалиев А.К., Попова Н.М., Досумов К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru

Изучение генезиса Ni-Cu-Cr/2%Ce/(θ+α)Al_2O_3 катализатора получения синтез-газа проведено с применением ряда физико-химических методов. Были определены оптимальные условия подготовки катализатора для проведения селективного каталитического окисления (СКО) CH_4 в синтез-газ: пропитка модифицированного носителя водными растворами солей нитратов металлов, сушка, а затем прогрев на воздухе при 873 К 1 ч, 1173 К 1ч и восстановление в H_2-Ar смеси 1ч при 1173 К. Показано, что в процессе генезиса образуются в начале наночастицы оксидов Ni, Cu, их смеси (d=20-100 Å), которые частично при высокотемпературном прогреве превращаются в CeO_2 и более крупные смешанные оксиды никеля с хромом, церия с медью, меди с хромом, а также алюминаты никеля и меди. Под воздействием H_2 при 1173 К в момент реакции оксиды Cu и Ni восстанавливаются до наночастиц Ni^o, Cu^o, а также их сплава $NiCu_{3.8}$ (d=2,08; 1,08; 1,27 Å) в виде рыхлой поликристаллической пленки. На поверхности образовавшейся α-Al_2O_3 присутствуют также полупрозрачные частицы Ce_6O_{11} (50-60 Å) и более крупные плотные смешанные фазы. Указанный фазовый состав катализатора сохраняется и в процессе его применения в СКО CH_4 в синтез-газ. Факт преобразования алюминатов Ni и Cu в металлические частицы и образование кластеров $NiCu_{3.8}$ под воздействием H_2 и CH_4 подтверждается данными ТПВ и ЭМ с микродифракцией электронов. Ведущую роль в восстановительном разложении Ni(Cu)Al_2O_3 выполняет, вероятно, медь, которая восстанавливается и окисляется легче, чем никель и другие элементы.

Изучение влияния ряда параметров СКО CH_4 в синтез-газ на восстановленном Ni-Cu-Cr/2%Ce/(θ+α)Al_2O_3 катализаторе позволили определить оптимальные условия селективного окисления CH_4 в разбавленных смесях с O_2 и Ar с образованием синтез-газа: T=1173 К, CH_4:O_2=2, τ=2,35-3,27 мс (W=1,53-1,17·10^6 $ч^{-1}$) со степенью превращения α_{CH_4}= 88-100 % и селективностью по CO - 99,6-100 %, H_2 - 99-100 % с

образованием следов CO_2 (0,005 %). Катализатор проработал 56 часов без снижения активности и образования углерода на поверхности. Это указывает на перспективу его дальнейшего исследования, на стабильность в СКО с применением более концентрированных смесей CH_4 с другими алканами как с O_2, так и в совмещенных процессах СКО с паровой конверсией с использованием пористых блочных носителей из кордиерита и металлических сплавов.

Процесс СКО CH_4 протекает селективно до H_2 и CO без образования CO_2. Это указывает на протекание реакции путем диссоциативной адсорбции CH_4 на Ni^o, кластерах $NiCu_{3.8}$ до углерода и атомарного водорода, который растворяется в сплаве $Cu_{3.8}Ni$. По данным ТПО и ТПД кислорода, активация кислорода для взаимодействия с углеродом может осуществляться на Cu^o, Ni^o, а также частицах $NiCu_3$ кластеров. Возможно, что при этом имеется разделение функций в активации компонентов на разных составных частях кластера: CH_4 – на атомах Ni, O_2 - на атомах Cu, а также в Ce_6O_{11}. В связи с превышением в составе контакта меди скорость реакции окисления углеродных частиц превышает скорость их образования, и накопление углерода не происходит при балансе по углероду 100 %. Немаловажное значение в механизме реакции СКО CH_4 приобретает способность Ni-Cu-Cr катализатора сорбировать образующийся атомарный водород в своей структуре. Известно, что выход растворенного водорода из Ni, Fe, Co и их сплавов осуществляется на участках поверхности, хемосорбирующей прочносвязанный водород – для Ni-Cu-Cr катализатора с $T_м$=1123-1163К.

ИКС исследования показали, что взаимодействие SO_2+O_2 как с носителем, так и с Ni-Cu-Cr катализаторами при 673 К приводит к образованию поверхностных сульфатных структур, отличающихся прочностью связи. Наиболее прочносвязанным является сульфат-II, менее - сульфат-I. Сульфатные структуры в основном формируются на оксиде алюминия с образованием сульфата алюминия. Введение в состав носителя активных компонентов усиливает образование сульфатов. Однако сульфатные структуры, образованные при 673 К, неустойчивы при высоких температурах (1173 К) и легко разлагаются. Следовательно, синтезированный многокомпонентный катализатор может быть устойчивым к серосоединениям и может быть использован в высокотемпературных процессах, где могут присутствовать соединения серы, являющиеся ядами катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Комитета промышленности и научно-технического развития Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Договор № 5/15, 2006-2008гг).

УД-I-32

РАЗРАБОТКА Co/MgO КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Чесноков В.В., Чичкань А.С., Зайковский В.И., Буянов Р.А.

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

E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

В последние годы интенсивно развиваются методы получения углеродных нанотрубок, в особенности, однослойных углеродных нанотрубок (ОСНТ) и многослойных нанотрубок малого диаметра. Это связано с тем, что эти углеродные наноматериалы имеют наилучшие перспективы практического применения. Цель настоящей работы состояла в разработке катализаторов для получения ОСНТ. Как известно, рост углеродных нанонитей и нанотрубок происходит по механизму карбидного цикла на высокодисперсных частицах металлов подгруппы железа. Диаметр углеродной нанотрубки зависит от размера металлической наночастицы. Однослойные углеродные нанотрубки имеют диаметр 1-2 нм. Поэтому, с точки зрения научных основ приготовления, задача состояла в получении металл-оксидной системы, которая позволила бы получить однородные частицы металлов подгруппы железа размером 1-2 нм.

Природа металлической частицы оказывает существенное влияние на морфологию и структуру образующихся углеродных наноструктур. Если на частицах металлического никеля, в основном, происходит образование углеродных нанонитей с коаксиально-конической структурой, то на металлическом кобальте или железе – углеродных нанотрубок. Поэтому в качестве активного компонента для синтеза ОСНТ был выбран металлический кобальт. В качестве носителя использовали нанокристаллический оксид магния. Нанокристаллический оксид магния готовили по золь-гель технологии. Удельная поверхность полученного MgO составила 380 $м^2/г$. Методом пропитки на нанокристаллический оксид магния нанесли нитрат кобальта. Содержание кобальта в катализаторе варьировалось от 2 до 5 мас.%. С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии было показано, что после прокалки катализатора на воздухе при температуре 500 ^oC оксид кобальта образует твердый раствор с MgO.

УД-I-32

В работе проведено исследование влияния предварительного восстановления катализатора в водороде на свойства образующихся из метана углеродных нанотрубок. Оказалось, что наилучшие результаты с точки зрения уменьшения диаметра углеродных нанотрубок и числа углеродных слоев в трубке достигаются, если катализатор вообще предварительно не восстанавливать, т.е. когда восстановление и формирование частиц металлического кобальта происходит непосредственно во время реакции. Также было установлено, что увеличение температуры зауглероживания 2,5%Co/MgO катализаторов метаном от 600 до 800 ^{o}C приводит к уменьшению диаметра углеродных нанотрубок от 4-5 нм до 1-2 нм и числа углеродных слоев в трубке от 3-4 до 1.

Изложенные подходы приближают нас к пониманию того, как управлять процессом формирования графитовых нанонитей и таким образом влиять на их свойства.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по гранту № 07-08-00339.

ПОДГОТОВКА НОСИТЕЛЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Ni / ФЕХРАЛЬ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

Шляпин Д.А., Сигаева С.С., Дорофеева Т.С., Цырульников П.Г.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: s_in_cube@mail.ru

Используемый для высокотемпературных реакций катализатор должен обладать высокой теплопроводностью, развитой поверхностью, жаростойкостью. Для важной реакции получения водорода пиролизом метана перспективно использование термостойких, цельнометаллических носителей с прочным поверхностным оксидным слоем, содержащим активные элементы (Ni, Co, Fe). В данном исследовании в качестве носителя был взят фехраль - сплав, используемый, в частности, в производстве металлических блоков для дожигания автовыхлопа [1, 2]. Использование фехраля в качестве носителя требует увеличения его удельной поверхности, что сопровождается изменением состава поверхностного слоя. Данная работа посвящена поиску условий развития поверхности фехраля, исследованию фазовых превращений, сопровождающих термообработку носителя, и разработке способа нанесения на подготовленный фехраль активного в разложении метана никеля.

Обработка носителя включала в себя несколько операций: обезжиривание, прокаливание на воздухе при 1000 ºС (с варьированием времени прокаливания) и восстановление при 700 ºС в токе водорода в течение 2 часов.

Приготовленные образцы носителя исследовали методами ренгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

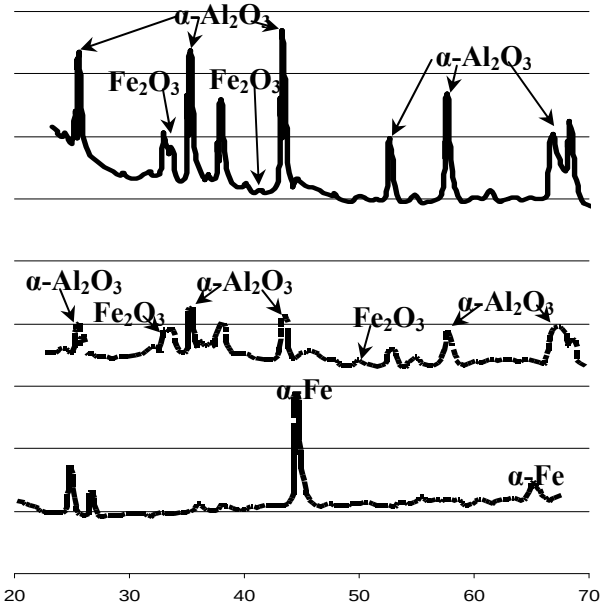


Рис. 1. Рентгенограммы носителя: 1 - исходный, 2 - после 12 ч прокаливания, 3 - после 21 ч .

УД-I-33

Найдены условия окислительно–восстановительной активации фехралевой проволоки, приводящие к изменению состава и текстуры (шероховатости) поверхности проволоки.

Установлено, что окислительная обработка при температуре 1000 ºС приводит к появлению на поверхности фехралевой проволоки новых фаз - дисперсного α-оксида алюминия (рис 1), а также небольших количеств гематита. Это увеличивает поверхность носителя.

Появление новой фазы обусловлено диффузией алюминия из объема к поверхности по межкристаллитным границам фехралевого сплава с последующим его окислением до корунда.

Показано, что морфология и шероховатость поверхности фехраля зависят от времени прокаливания образца.

Предложен способ нанесения активного компонента – никеля на поверхность обработанного носителя.

Активность катализаторов на основе фехраля была исследована в реакции пиролиза метана в проточно-циркуляционной установке.

Установлено, что исходный фехраль каталитически малоактивен в реакции разложения метана. Предварительная термообработка фехраля при 1000 ^{o}C на воздухе приводит к незначительному повышению активности. Для увеличения активности на поверхность носителя был нанесён никель.

Химическое осаждение никеля на поверхности фехраля на непрокаленных образцах и образцах с разным временем прокаливания позволяет получить катализаторы, содержащие 3÷5 % никеля. В зависимости от времени предварительного прокаливания масса нанесенного никеля немного увеличивается при одинаковом времени нанесения (20 минут).

Нанесение никеля приводит к увеличению активности катализатора ~ на порядок. Найдено, что степень повышения активности (рассчитанная на 1 г никеля) и динамика каталитического разложения зависят от времени предварительного прокаливания носителя. Наилучшие результаты получены для катализатора с никелем, нанесенным на носитель, прокаленный в течение четырех часов. Для него активность в 2- 4 раза выше, чем для других катализаторов.

Литература:

1. Тилус В., Забрецки Е., Глузек Й. Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды. //Кинетика и катализ, Т 39 (1998), №5, с. 686-690
2. Менон П.Г., Цвинкельс М.Ф., Иохансон Е.М., Ярес С.Г. Блочные сотовые катализаторы в промышленном катализе. // Кинетика и катализ, Т.39 (1998), №5, с. 670-681

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ОКСИДНОГО VMoTeNb КАТАЛИЗАТОРА В РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ pH НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Максимовская Р.И., Попова Г.Я., Довлитова Л.С., Алешина Г.А., Кардаш Т.Ю. Плясова Л.М.

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

E-mail: valent@catalysis.ru

Введение

Наиболее эффективными катализаторами для окислительных превращений легких алканов являются VMoTeNb-оксидные композиции [1], содержащие 2 кристаллические фазы – о-ромбическую (M1) и гексагональную (M2). Формирование этих фаз протекает в процессе многостадийного синтеза, каждая стадия которого весьма чуствительна к условиям проведения и влияет на фазовый состав и каталитические свойства.

В настоящей работе исследована первая, наименее изученная стадия - взаимодействие компонентов при смешении растворов исходных соединений компонентов, входящих в состав катализатора. В литературе [2] лишь особо отмечалось, что активный катализатор получается в узком интервале $2.5 < pH < 3$.

Методика эксперимента

Катализаторы состава $V_{0.3}Mo_1Te_{0.23}Nb_{0.12}O_x$ получали по методике, описанной в [3]. Состав и структуру комплексов в растворах устанавливали методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{51}V, ^{95}Mo, ^{123}Te и ^{17}O. Химический и фазовый состав соединений, образующихся при термообработке, анализировали методами РФА и дифференцирующего растворения [4]. Каталитические свойства определяли в проточной установке с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Температура реакции – 400°C, состав исходной смеси (% об.) C_2H_6:O_2:N_2 = 30:30:40.

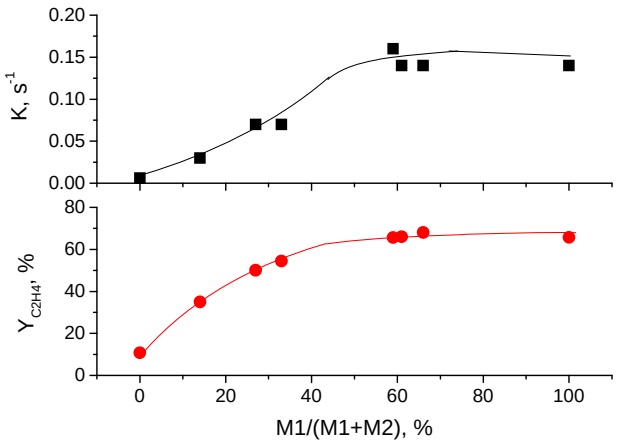
Результаты и обсуждение

В тройном V-Mo-Te растворе установлен состав, строение и стабильность различных гетеро-, оксо- и полиоксокомплексов: $TeMo_6O_{24}^{6-}$ (pH 7.5-2), $TeMo_3V_3O_{24}^{7-}$ (pH ~8-5), $TeV_5Mo_3O_{27}^{5-}$ (pH ≈ 6-1), $Te(OH)_6$ (pH ~8-1), $V_9TeO_{28}^{5-}$ (pH ~6-4), MoO_4^{2-} (pH ~8-6) и

VO_3^- (pH ~8-6). Добавление в тройной раствор раствора оксалата ниобия сопровождается гидролизом последнего с образованием гидратированного Nb_2O_5, а в растворе дополнительно образуются оксалаты ванадия и молибдена. В зависимости от pH тройного раствора и, соответственно, четырехкомпонентной V-Mo-Te-Nb системы образуется либо водная суспензия, либо гель Nb_2O_5. При одинаковых условиях сушки и прокалки суспензии (геля), соответствующих таковым в [3], pH влияет на химический состав и соотношение фаз M1 и M2.

В свою очередь, изменения фазового состава находят отражение в изменении каталитических свойств. На рис. 1 приведены зависимости константы скорости общего превращения этана 1-го порядка (K) и выхода этилена (Y).

Рис. 1.



Отметим, что только при оптимальных для получения эффективного катализатора pH (2.7÷3.0) образуется полимерная матрица геля Nb_2O_5, в порах которого находятся указанные выше полианионы. Образование высокодисперсного геля препятствует агломерации полианионов и их кристаллизации в виде отдельных соединений при последующей термообработке в специальных условиях и, таким образом, способствует их взаимодействию на молекулярном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00695а)

Литература:

1. J.M. Oliver, J.M. Lopez Nieto, P. Botella, A, Mifsud, Appl. Catal. A, 257, 67 (2004).
2. J. M. Oliver, J. M. Lopez Nieto, P. Botella, A. Mifsud. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **257**, 67-76.
3. T. Ushikubo, K. Oshima, T. Ihara, H. Amatsu, US Patent 5,534,650 (1996).
4. В.В. Малахов, Кинетика и катализ, 36**,** 503 (1995).

УД-I-35

ДЕФЕКТНЫЕ ОКСИДЫ МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ВСТРОЕННЫЕ В СТРУКТУРУ ОКСИДА ФРАГМЕНТЫ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНОВ

Васильева Н.А., Плясова Л.М., Одегова Г.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: nel@catalysis.nsk.ru

Проведен цикл работ по синтезу и исследованию дефектных оксидов магния. Оксид магния как катализатор или носитель используют в реакциях с одноэлектронным переходом. Задачей синтетика является создание на поверхности оксида дырочных центров O^-, которые являются окислительными центрами, а по химической природе представляет собой радикалы. Как правило, такие центры создаются традиционными методами пропитки, соосаждения или смешения паст. Но эти центры не стабильны и быстро отжигаются в условиях реакций.

Чтобы создать зарядовую неоднородность и увеличить термическую и реакционную стабильность оксидов магния, примесные добавки необходимо вводить непосредственно в структурную ячейку оксида. Но поскольку оксид магния является термодинамически чрезвычайно стабильным соединением, то примесь может «встроиться» в структурную единицу оксида только в момент ее образования или перестройки. Вышеперечисленные методы не удовлетворяют этому требованию. Поэтому нами предложен оригинальный метод синтеза, заключающийся в том, что исходный, прокаленный при 1073 К MgO подвергается гидратации в крепких растворах соответствующих солей до полного перехода в гидроксид магния, который затем высушивается и прокаливается при высоких температурах. На стадиях перехода оксид – гидроксид – оксид и происходит встраивание примесных анионов и катионов. Нами исследованы образцы дефектных оксидов магния, полученные в результате гидратации исходного оксида магния в растворах ацетатов магния и лития, нитратов магния и лития, хлоридов лития. Соли выбирались таким образом, чтобы можно было воздействовать на катионную или анионную подрешетку оксида. Высушенные, а также прокаленные образцы исследовали методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и ЭСДО, электронной микроскопии и дифрактометрии с использованием обычного рентгеновского и синхротронного (СИ) излучения.

УД-I-35

Обнаружено явление встраивания в анионный каркас гидроксида/оксида кислород содержащих анионов соли. При этом остаток аниона, кислородные атомы которого принадлежат кислородному каркасу оксида, встраивается в структуру оксида, занимая место виртуального катиона магния. Часть катионных вакансий остается свободной, а часть занята трансформировавшимся остатком аниона с положительным зарядом, отличным от 2+. Перестройка структуры происходит в температурном интервале формирования дефектного оксида магния.

При $T \geq 700\ ^0C$ дефектный оксид магния уже сформирован, и представляет собой твердый раствор замещения. Это структурно однородное соединение существует после прокаливания образцов при $1000\ ^o$ в течение 6 часов и после многочасовых испытаний (от 60 до 90 циклов пиролиз – регенерация, каждый цикл по 1,5 часа). Падения активности практически не наблюдается. Предложен механизм формирования структуры дефектных оксидов магния.

Литература:

1. Васильева Н.А., Плясова Л.М., Одегова Г.В..//Кинетика и катализ. 2006,Т. 47, №3, с. 446-453.
2. П.лясова Л.М., Васильева Н.А., Одегова Г.В. Структурные особенности оксидов магния, полученных из разных предшествнников. //Журнал неорг. Химии. Т 50, № 8, 2005, с. 125-129.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Цыбуля С.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: Gavrilov@catalysis.ru

Диоксид титана (анатаз) используется в качестве катализатора и носителя для многих катализаторов парциального и полного окисления [1, 2]. Однако, невысокая термостабильность, обусловленная достаточно низкой температурой фазового перехода анатаза в рутил, является основным препятствием для применения его в катализаторах для высокотемпературных каталитических процессов. В связи с этим разработка новых методов получения TiO_2 (анатаза), обеспечивающих увеличение его термостабильности, является актуальной.

Задачей настоящего исследования явилось изучение влияния добавок диоксида кремния на формирование фазового состава и текстуры диоксида титана анатазной модификации с целью увеличения его термостабильности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы диоксида титана, модифицированные добавками оксида кремния (1-15 вес. %, названия образцов соответственно, TS-1, TS-15), были получены методом пропитки по влагоемкости TiO_2 (анатаза), полученного по промышленной технологии, водным раствором тетраэтилортосиликата (ТЭОС) с последующей сушкой и термообработкой на воздухе в интервале температур 400 – 1000 ^{o}C.

Методы рентгеновского анализа, проведенные на дифрактометре URD-63, позволили установить, что в модифицированных образцах, рутильная модификация диоксида титана не наблюдается вплоть до 1000 ^{o}C, тогда как в чистом TiO_2 рутил регистрируется уже выше 750 ^{o}C.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной (77 К) сорбции азота на установке Digisorb-2600 Micromeritics, расчетные параметры текстуры ($S_{БЭТ}$ – величина поверхности по БЭТ, и V_s –объем микро и мезопор), приведены на рис. 1. Распределение объемов мезопор по размерам пор рассчитывали по десорбционной ветви изотермы общепринятым методом Баретта-Джойнера-Халенда (рисунки 2, 3).

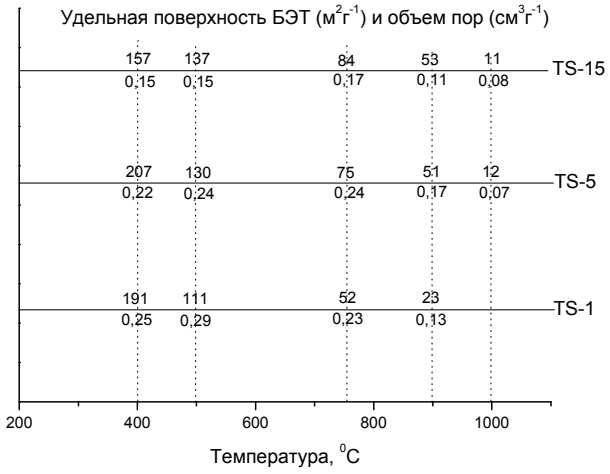


Рис. 1. Величины поверхности и объемы пор образцов TS, прокаленных при разных температурах.

Из анализа экспериментальных данных следует, что повышение содержания ТЭОС в образцах способствует росту величины удельной поверхности вплоть до 900 ^{o}C. В этих рядах исключение составляет лишь образец TS-15-400, содержащий заметный объем микропор (0,023 см^3/г).

Объем пор образцов, напротив, как правило снижается с ростом содержания ТЭОС и температуры обработки выше 750 ^{o}C. Прокалка всех образцов при 1000 ^{o}C приводит к полному спеканию мезопористой структуры. Такое поведение интегральных параметров структуры подразумевает значительное влияние добавки ТЭОС на дифференциальное распределение объемов мезопор по размерам пор.

На рисунках 2 и 3 приведены кривые дифференциального распределения объемов мезопор по размерам пор для образцов, прокаленных при 500 ^{o} и 900 ^{o}C. Видно, что увеличение содержания ТЭОС в образцах приводит к формированию более тонкопористых ксерогелей и это свойство сохраняется до высоких температур.

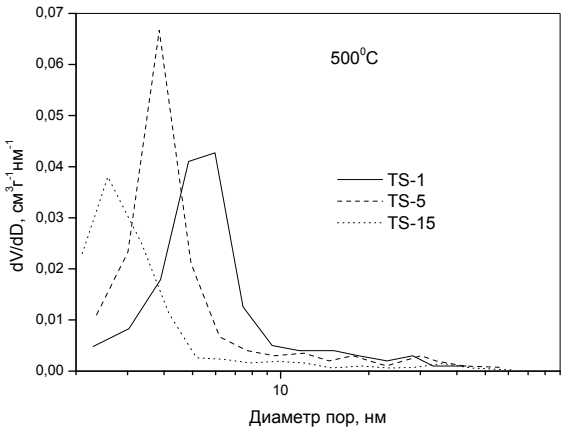


Рис.2. Распределение объемов пор по размерам для образцов прокаленных при 500 ^{o}C

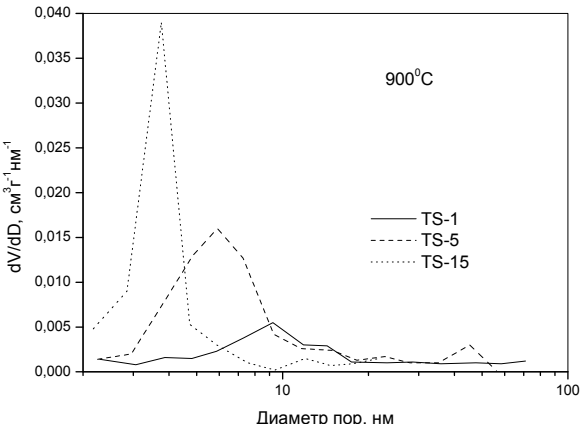


Рис.3. Распределение объемов пор по размерам для образцов прокаленных при 900 ^{o}C.

Литература:

1. Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Лапина О.Б. и др. // Кинетика и катализ, 2000, т.41, № 4, 628.
2. Alexeev O.S., Chen S.Y., Engelhard M.H., Ortiz-Solo L., Ameridis M.D. //J.Phys.Chem. B 2005, 109, 23430.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПРИГОТОВЛЕНИИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ – ГАЗ

Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М.[1], Кирдяшкин А.И.[1], Гущин А.Н.[1]

Томский государственный университет, Томск

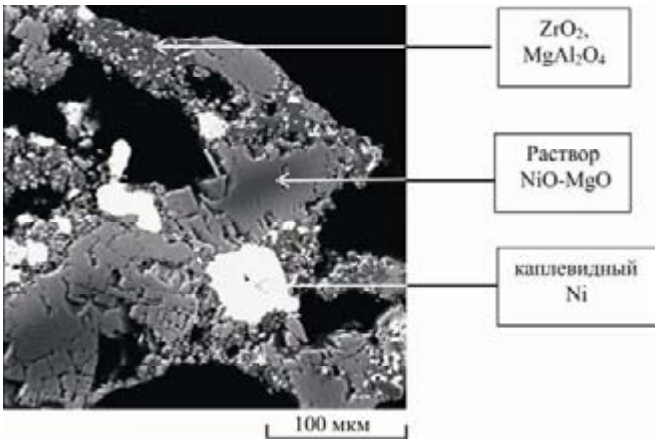
[1]Томский научный центр СО РАН, Томск

E-mail: galanov@xf.tsu.ru, maks@fisman.tomsk.ru

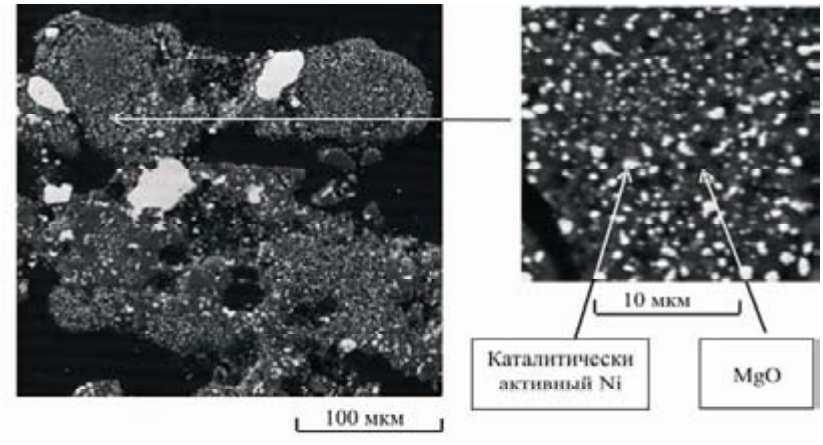
Экзотермическая реакция парциального каталитического окисления углеводородов кислородом в CO и H_2 может проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при временах контакта равных 1-100 мс, что позволяет обеспечить высокую производительность и малые размеры реактора. Для эффективного осуществления реакции помимо химического состава активного компонента и его распределения в блоке, необходимы каталитические блоки с малым гидравлическим сопротивлением, устойчивые к зауглероживанию, термоударам и выдерживающие большие температурные градиенты по ходу газовой смеси. Эти свойства можно регулировать в достаточно широких пределах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), варьируя металлическую и оксидную составляющую в носителе. В процессе СВС можно в достаточно широком интервале изменять пористость носителя (т.е. газодинамическое сопротивление получаемого каталитического блока), его плотность и механические свойства, а так же изготовлять блоки различной геометрической формы.

Использование СВС позволило изготовлять блоки с соотношениями оксидной и металлической фаз в интервалах 20 – 80 % мас. Для получения активного катализатора выяснилось, что состав шихты перед СВС необходимо формировать таким образом, чтобы конечное изделие имело следующее соотношение фаз (по рентгенофазовому анализу): $MgAl_2O_4$ 77.0- 34.5; Ni 9.8 – 9.0; ZrO_2 7.7-6.8; MgO 34.5 – 6.0 % об. При этом синтезируются в одну стадию газопроницаемые блоки, имеющие систему параллельных и пересекающихся каналов переменного сечения с длиной периода 0.6-2.5 мм, диаметром в сужающейся части 0.1-0.4 мм, в расширяющейся части 0.4-1.6 мм и числом каналов в матрице на 1 см^2, равным 70-700. На фотографиях показано начальное состояние блока и состояние каталитического блока после выхода на режим

(обработка реакционной смесью в течении 20 часов): под действием температуры и реакционной среды происходит частичное растворение металлической (капли) компоненты в оксидной матрице с последующим формированием активных дисперстных структур металла на оксидной матрице насадки.



а.



б.

Рисунок. Микроструктура Ni-Al_2O_3-MgO-ZrO_2-CaO блочного катализатора до (а) и после (б) эксплуатации

Соответственно эффективное формирование активного компонента в системе осуществляется соответствующим подбором и формированием оксидной составляющей при СВС синтезе и формированием оксидных фаз ($MgAl_2O_4$ и MgO), растворяющих металл (Ni), переносчиков металла и фазы, на которой происходит проявление дисперстного металла, с формированием при СВС фаз структурных промоторов (ZrO_2), не позволяющих размерным частицам металла «спекаться» и являющимися «буферами» кислорода. Наличие каплевидного металла повышает теплопроводность и термическую стойкость каталитического блока, в связи с чем блок не разрушается при температурах реакции 1200 – 1250 ^oC, температурные градиенты на блоке по ходу движения реакционной смеси могут составлять 300 – 350 ^oC на 11.5 мм, при выходе синтез – газа в автотермическом режиме реакции 52 – 54 % об.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 08-03-99032.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Григорьева А.В., Ануфриева Т.А.[1], Дерлюкова Л.Е.[1]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва

[1]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: alv@icp.ac.ru

Наноматериалы на основе оксида титана обладают уникальными свойствами, которые делают их перспективными для широкого использования в химии и технологии. В данной работе исследовалась активность в реакции окисления CO катализаторов на основе кристаллического TiO_2 и различных форм наноструктурированного TiO_2.

Нанотрубки и наностержни TiO_2 были получены по стандартной методике путем гидротермальной обработки порошка поликристаллического TiO_2 [1]. Платинирование образцов производили восстановлением гексахлорплатиновой кислоты формалином в растворе Na_2CO_3. Каталитическую активность образцов в процессе окисления оксида углерода определяли проточным методом с хроматографическим анализом выходящих газов. В качестве окислителя использовали кислород или воздух.

Исследования показали, что кристаллические формы оксида титана рутил и анатаз одинаково малоактивны в качестве катализатора окисления CO. При 350 ^oC степень окисления CO не превышает 2 – 3 %. Активность наноструктурированных форм TiO_2 значительно выше. Причем, нанотрубки TiO_2 активнее, чем наностержни. При использовании нанотрубок процесс окисления CO начинается при температуре 140 ^oC, и при 250 ^oC степень окисления достигает 75 %.

Нанесение на поверхность мелкодисперсной платины приводило к увеличению каталитической активности как кристаллических, так и наноструктурированных форм TiO_2. Активность платинированного рутила и анатаза соответствует активности платины, нанесённой на инертный носитель Al_2O_3.

Наибольшую активность показали платинированные нанотрубки TiO_2. При 130 ^oC достигалось полное окисление CO.

Литература:

1. А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Л.Е. Дерлюкова и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. N 11. с. 203.

УД-I-39

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ZnO/MgO СИСТЕМ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Диденко О.З., Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: didenko_oz@yahoo.co.uk

В гетерогенном катализе оксид цинка применяется как активный компонент, носитель, структурный и текстурный модификатор медьсодержащих катализаторов процессов органического синтеза, дегидрирования, каталитической очистки отходящих газов, получения и очистки водорода. Нами был разработан способ приготовления высокодисперсного катализатора на основе наночастиц оксида цинка, стабилизированных на инертном носителе – оксиде магния. Предложенный метод основан на осаждении предварительно сформированных наночастиц ZnO из коллоидного раствора на MgO и позволяет получать ZnO/MgO твердофазные системы одинакового химического состава (1% ZnO) с контролируемой морфологией. Размер частиц активного компонента варьировали, меняя условия синтеза коллоидных частиц: температуру и продолжительность роста, концентрации исходных реагентов и pH реакционной смеси. Изменяя условия приготовления катализаторов, нами были получены системы ZnO/MgO с размером наночастиц активной фазы в интервале 3-7 нм. Для сравнения были приготовлены катализаторы с содержанием оксида цинка 1, 5 и 10 % традиционным методом пропитки носителя водным раствором ацетата цинка с последующим термическим разложением соли до оксида цинка. При этом размер частиц активного компонента в катализаторе определялся его концентрацией на поверхности носителя. Кроме того, была приготовлена смесь MgO с 1 % заводского макрокристаллического оксида цинка. Размер частиц ZnO, нанесенных на MgO, был оценен методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии диффузного отражения.

Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали в реакции окисления монооксида углерода. Показано, что наибольшую активность проявляют катализаторы, приготовленные осаждением активного компонента из коллоидных растворов, а наименьшую – катализатор, содержащий 1 % макрокристаллического ZnO. Активность пропиточных катализаторов падает с увеличением содержания оксида цинка, что может быть связано с увеличением агломерации частиц активной фазы и уменьшением удельной поверхности.

УД-I-40

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: ilyin@isuct.ru

Поиск недефицитного сырья и повышение эффективности его использования в производстве промышленных катализаторов является одним из важнейших направлений в усовершенствовании технологии приготовления катализаторов.

В качестве основных компонентов катализаторов для конверсии монооксида углерода используются оксиды железа, меди и цинка. Кроме того, в состав катализатора вводят промотирующие добавки — соединения хрома, кальция, алюминия и др. Поэтому в данной работе были исследованы процессы механохимического окисления порошков железа, меди и алюминия, как способ получения компонентов катализаторов средне- и низкотемпературной конверсии CO и установлены кинетические особенности процесса.

Для синтеза оксидов железа, меди и алюминия были использованы порошки металлов квалификации ч.д.а. В качестве окислителя использовали: в первом случае парокислородную, во втором – пароаммиачнокислородную газовую смесь и для синтеза оксида алюминия – $Ca(OH)_2$. Процесс проводили в ролико-кольцевой вибромельнице VM4 в стальном, бронзовом и алюминиевом реакторах соответственно.

Исследован процесс взаимодействия порошка металлического железа с кислородсодержащими средами. Установлено, что наиболее интенсивно процесс окисления протекает в среде технического кислорода, насыщенного парами воды. При этом в процессе механохимического окисления происходит снижение характерных рефлексов фазы металлического железа образование фазы Fe_3O_4 и малых кластеров металлического железа . Показано, что полное исчезновение характерных рефлексов фазы металлического железа происходит в течение 90 минут МА. При увеличении соотношения пар:газ>2 скорость окисления снижается, поскольку пары воды создают пленку на поверхности и затрудняют доступ кислорода. Прокаливание образцов сопровождается увеличением массы образцов вплоть до температуры 450 °С, что

свидетельствует о процессе окисления остаточного металла и по данным рентгенофазового анализа образуется оксид железа Fe_3O_4.

В водном растворе аммиака из-за большой склонности к комплексообразованию металлическая медь способна растворяться в присутствии кислорода.

Проведенные нами исследования подтвердили, что в отсутствие в газовой фазе аммиака, как бы не менялось количественное соотношение между металлом и кислородом, металлическая медь не окисляется. Согласно автокаталитическому механизму медь способна растворяться трехступенчато с образованием аммиачных комплексов Cu (I) и Cu(II):

$$2\ Cu + 4NH_3 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2\ [Cu(NH_3)_2]^+ + 2\ OH^- \quad (1)$$

$$Cu + 4\ NH_3 + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$

Установлено, что процесс окисления порошка металлической меди завершается в течение 45 минут механоактивации. При этом исчезают характерные рефлексы фазы металлической меди. По данным РФА анализа показано, что образуются оксиды CuO и Cu_2O. Очевидно, что образовавшиеся аммиачные комплексы меди при МА разлагаются с образованием оксидов. Увеличение температуры в зоне реакции до 100 °С приводит к увеличению скорости реакции в 1,5 раза.

В состав промышленного катализатора низкотемпературной конверсии СО входят алюминаты кальция с целью увеличения термической устойчивости контактов. Исследовано влияние соотношения $Ca(OH)_2$:Al на скорость механохимического окисления и состав полученных продуктов. Нами были выбраны следующие соотношения $Ca(OH)_2$:Al = 1:12; 1:4; 1:2; 1:1. Как показывают экспериментальные данные, при обработке исходной смеси в вибромельнице в первую очередь происходит постепенное исчезновение фазы $Ca(OH)_2$, которое обусловлено как аморфизацией, так и окислением порошка металлического алюминия, а также протеканием МХС с образованием сильно аморфизированных алюминатов кальция. Причем скорость МХО тем выше чем больше соотношение Прокаливание образцов, полученных при разном соотношение $Ca(OH)_2$:Al, при температуре 900 °С приводит к образованию хорошо окристаллизованных фаз гексаалюмината, диалюмината, моноалюмината кальция и браунмиллерита.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность МХС компонентов катализаторных масс средне- и низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Данный способ получения исключает загрязнение синтезируемого продукта и образование сточных вод и газовых выбросов.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАССИВНОГО БЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА - ИК-42-1

Исупова Л.А., Кругляков В.Ю., Куликовская Н.А., Марчук А.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: krugl@catalysis.ru

Основная задача работы - разработка технологии получения блочного сотового катализатора ИК-42-1 для процесса двухступенчатого окисления аммиака в реакторах УКЛ-7 в производстве азотной кислоты.

Основные результаты работы:

1. Обоснован и разработан способ приготовления железоалюминиевого оксидного катализатора блочно-сотовой структуры методом смешения, позволяющим готовить катализаторы по безотходной технологии [1, 2]. Ключевыми технологическими стадиями метода смешения являются: смешивание исходных реагентов с целью приготовления пластичной пасты (1), экструзионное формование пасты (2), термообработка блоков (3).

2. Изучено влияние исходного сырья – коммерческого гематита, получаемого по сульфатной или хлоридной технологиям, псевдобемит-содержащего связующего (получаемого переосаждением - ПГА или термоактивацией гиббсита с последующей гидратацией - ТХА), на свойства катализатора [3]. В качестве дисперсионной среды использовали водный раствор уксусной кислоты и этиленгликоль, в качестве армирующей добавки – муллитокремнеземистое волокно. Показано, что механическая прочность блоков из «хлорного» оксида железа ниже, чем «сульфатного» при прочих равных условиях, что обусловлено различиями их текстур. Использование ПГА приводит к повышению прочности изделий, но при этом снижается активность. Повышение температуры прокаливания приводит к повышению прочности и снижению активности блоков из «хлорного» оксида железа. Установлено, что использование «сульфатного» α-Fe_2O_3 и ТХА при конечной температуре термообработки 950 ^oC обеспечивает лучшие эксплуатационные показатели катализатора.

3. Выполнены реологические исследования катализаторной массы, на основании чего обоснована рецептура и режимы подготовки исходного сырья и приготовления пластичной массы для устойчивого формования сотовых структур [4]. Установлено, что формовочная масса должна относиться к 1 или 2 структурно-механическому типу (СТМ) с преобладанием медленных эластических деформаций. Выявлена зависимость

реологических свойств не только от влажности пасты, но также от используемого сырья и хранения. В качестве меры пригодности железооксидных масс к формованию блочно-сотовых структур рекомендованы следующие структурно-механические характеристики:

пластичность Пс = 0,2 -0,25·$10^{-5}$$c^{-1}$,

эластичность λ= 0,65-0,7,

относительное значение доли медленных эластических деформаций – около 60 %.

Значение пластической прочности, P_m = 16 - 17 ·10^4 кПа при влажности W= 12-13 %.

4. Выполнены физико-химические исследования процессов формирования катализатора при термообработке и обоснован ступенчатый режим (стадии провяливания, сушки, низкотемпературного прокаливания и высокотемпературного спекания) при термообработке блочных изделий. В соответствии с данными ТА происходят следующие превращения: удаление адсорбированной воды (эндоэффект с max ~ 121 ^oC), разложение органических добавок (экзотермические пики в интервале от 240 до 320 ^oC, дегидратация байерита и гиббсита (эндоэффекты в области ~300 ^oC), дегидратация псевдобемита и бемита (эндоэффекты в области 373 – 531 ^oC), экзотермический пик при 988 ^oC предположительно рекристаллизация муллито-кремнеземистой армирующей добавки.

В результате выполнения работы *разработана технология* производства блочного катализатора ИК-42-1, созданы технологические основы для приготовления новых блочных катализаторов и носителей, позволяющие существенно сократить срок их разработки и внедрения, и создана технологическая линия мощностью до 3 $м^3$/год, что полностью обеспечивает потребности в данном катализаторе.

Катализатор эксплуатируется в составе 2 ступенчатой системы (9 сеток на первой ступени и слой блочного катализатора сотовой структуры на второй) в течение 10 лет. Высота слоя 50 ± 5 · 10^{-3}м, размер сечения – 75x75· 10^{-3}м с ячейкой квадратного сечения 5×5 · 10^{-3}м и толщиной стенки 2 · 10^{-3}м. Система обеспечивает снижение начальной массы платинородиевого катализатора на 25-33 %, уменьшение потерь платиноидов не менее чем на 15 % и гарантированную среднеэсплуатационную степень конверсии аммиака до оксидов азота на уровне, имеющем место для чистого платинородиевого катализатора [5].

Литература:

1. В.А. Садыков, Е.А. Бруштейн, Л.А. Исупова и др.//Химическая промышленность. 1997. Т. 12. С. 33.
2. Kozhevnikova N.G., Isupova L.A., Kruglyakov V.Yu. e. a.// In Abstract 2nd Int. Sem. Monolith Honeycomb Supports end Catalysts. 1997. P.118. Novosibirsk, Russia
3. В.Ю. Кругляков, Л.А. Исупова, Н.А. Куликовская и др.// Катализ в промышленности, №2 2007. С. 46-53.
4. Kruglyakov V.Yu., Kulikovskaya N.A., Isupova L.A. // III International Conference «Catalysis: fundamentals and application», 2007. Novosibirsk, Russia
5. В.И.Чернышев, Е.А. Бруштейн //Катализ в промышленности, №3 2001 . С. 30-41

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ ГАЗ - ТВЕРДОЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ СО И ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА

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

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
E-mail:ilyin@isuct.ru

Разработка новых методов и подходов к приготовлению катализаторов является важной задачей. Метод механохимического синтеза (МХС) с использованием химически активных газовых сред [1] позволяет сократить количество стадий приготовления катализаторов по сравнению с традиционными методами, и получать катализатор непосредственно из металлов и оксидов, без их предварительной подготовки и без использования солей, приготовленных методом соосаждения.

В ходе работы определены оптимальные условия (состав газовой фазы, температура, время активации и количество подводимой энергии) и закономерности протекающих при МХС процессов, и изучены каталитическая активность и селективность полученных образцов.

Механохимический синтез проводили механохимической активацией в мельнице со средней энергонапряженностью из порошков металлических меди и цинка при пропускании газовой смеси, состоящей их углекислого газа, аммиака, кислорода и водяного пара, с последующим введением алюмината кальция и оксида цезия.

Взаимодействие металлов с газовой смесью проходит через ряд последовательных стадий: окисление, образование аммиачных комплексов, формирование углекислых аммиакатов меди ($CuCO_3 \cdot 2NH_3$) и цинка ($ZnCO_3 \cdot NH_3$), при последующем взаимодействии которых с компонентами газовой фазы образуются гидроксокарбонаты со структурой аурихальцита ($(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_6$). При смешении в условиях механохимической активации полученных солей с алюминатом кальция (носителем) и оксидом цезия (промотором) и последующей термической обработке формируется каталитическая композиция.

Проведена сравнительная характеристика с использованием методов рентгеновской дифракции, образцов катализатора полученных при различных соотношениях компонентов газовой фазы при одинаковых условиях синтеза. Установлено, что в

зависимости от соотношения компонентов газовой фазы полученные образцы состоят из фаз индивидуальных оксидов или оксидного твердого раствора, с различной степенью гомогенизации.

В ходе исследования были установлены термодинамические и кинетические закономерности проходящих процессов. На основании полученных данных выбраны условия приготовления, обеспечивающие полноту протекания совокупности химических процессов, и позволяющие получить катализатор с оптимальным составом. Роль механохимической активации заключается в увеличении глубины взаимодействия компонентов, увеличении скорости проходящих процессов.

Установлено влияние компонентов газовой фазы на концентрацию твердого раствора в катализаторе. Соотношение компонентов газовой фазы оказывает существенное влияние на конечный продукт. Выбор соотношения позволяет оптимизировать состав получаемых катализаторов, доведя содержание оксидного твердого раствора до 65 % и тем самым обеспечить улучшение их каталитических свойств, повысить термическую стабильность.

Образцы катализатора испытаны в реакции низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. Образец, полученный при оптимальном соотношении компонентов газовой фазы, использованной при синтезе, показывает достаточно высокую производительность по CO, которая достигает 12,5 мл/(г·с) при 280 °C.

Полученный катализатор обладает высокой активностью при получении водорода паровым риформингом метанола, обеспечивая 100 % конверсию при 280 °C.

Помимо каталитической активности большое значение имеет селективность в реакции паровой конверсии CO. Содержание органических примесей в паровом конденсате не должно превышать 15 мг/л. Анализ продуктов конверсии показывает, что суммарное содержание примесей на образцах, полученных предложенным методом, составляет не более 3 мг/л, при включении в состав катализатора 3-5 % оксида цезия (Cs_2O); при отсутствии Cs_2O в составе катализатора содержание примесей возрастает до 9 мг/л.

Литература:

1. Пат. 2306176, РФ, МПК B 01 J 23/80, C 01 Способ приготовления катализатора для низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром / Комаров Ю.М., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. - Заявл. 21.03.06, Опубл. 20.09.07

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

Ламберов А.А., Егорова С.Р.[1], Гильманов Х.Х.[2], Бикмухамедов Г.Э.

Казанский государственный университет, Казань
[1]Казанский государственный технологический университет, Казань
[2]ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск
E-mail: Segorova@rambler.ru

Одним из наиболее распространенных промышленных способов производства легких олефиновых углеводородов является дегидрирование C_3-C_5 парафинов в кипящем слое микросферического алюмохромового катализатора. Высокие температуры, постоянное пребывание в окислительно-восстановительной среде и непрерывная циркуляция в системе реактор-регенератор предъявляют высокие требования к эксплуатационным характеристикам катализатора – механической прочности, абразивному воздействию на оборудование, которые в значительной степени определяются свойствами алюмооксидного носителя и способом его получения. Известными промышленными способами производства микросферических алюмооксидных носителей являются распылительная сушка суспензий гидроксидов алюминия и технология на базе теромохимической активации (ТХА) гидраргиллита. В первом случае катализатор обладает низкой механической прочностью вследствие слабых коагуляционных контактов между входящими в его состав компонентами. Технология ТХА гидраргиллита позволяет получать прочные катализаторы с более высокими значениями активности и селективности [1]. Структурные характеристики таких катализаторов определяют высокую абразивную активность вследствие значительного количества выступающих ребер и граней кристаллов, активно воздействующих и истирающих элементы технологического оборудования. Поэтому при создании микросферических алюмооксидных носителей для катализаторов кипящего слоя актуальным является формирование механически прочных гранул с минимальной абразивной активностью.

Предложен новый метод получения [2] фазовооднородного микросферического алюмооксидного носителя, сущность которго заключается в двухстадийной высокотемпературной обработке частиц гидраргиллита размером от 50 до 500 мкм. При

этом в ходе твердофазных превращений на первой стадии термообработки в стационарных условиях формируется гидроксоалюмооксидное соединение сложного состава, включающее крупнокристаллический бемит, аморфный оксид алюминия и χ-Al_2O_3. Характеристики полученного соединения, а также режим последующей стадии гидротермальной обработки определяют фазовый состав и текстуру носителя, представляющего собой преимущественно крупнокристаллический бемит (рис. 1) с размерами ОКР от 500 до 3000 Å, частицы которого имеют форму сглаженных агрегатов в виде закономерных и незакономерных сростков двойников, состоящих из гексагональных пластинчатых кристаллов размером более 20 мкм.

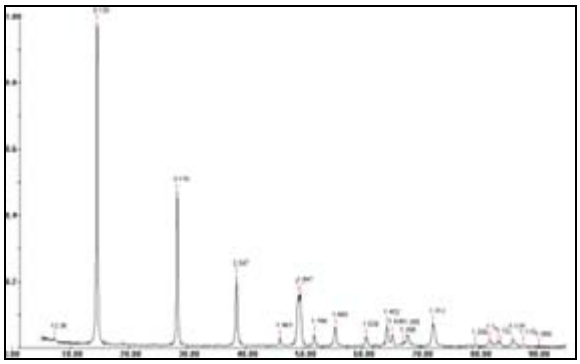


Рис. 1. Дифрактограмма микросферического носителя

Структурные особенности гранул обуславливают не только высокую механическую прочность, но и значительно меньший абразивный эффект носителя и катализатора на его основе по сравнению с известными промышленными аналогами. Результаты оценки абразивной активности (А), которую определяли по относительной потере массы стальной пластины при воздействии струи катализатора подаваемого с заданной скоростью через сопло пескоструйного аппарата, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты тестирования образцов катализаторов дегидрирования

Технология получения носителя катализатора	А, %	Частицы размером менее 70 мкм, %	
		Исходный	После 2 ч теста
Разработанная	0,35	3,0	13,4
ТХА гидраргиллита	2,00	2,4	21,7
Распыления-сушки	1,30	23,0	61,8

Литература:

1. Патент РФ № 2271248, МПК B01J 21/04, C01F 7/02 Носитель микросферический для катализаторов. Борисова Т.В. – Дата поступления заявки 15.03.2005. – Опубликовано 10.03.2006.
2. Заявка № 2007109556/04(010411), МПК C07C 11/18, 5/333 Способ получения катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов. – Дата поступления заявки 15.03.2007. – Положительное решение о выдаче патента 02.11.2007.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-ФОСФОРОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРОГО НАСЛАИВАНИЯ

Михайловский С.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Ермилова М.М.[1], Орехова Н.В.[1], Терещенко Г.Ф.[1]

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: Mikhailovsky83@mail.ru

Металл-фосфороксидные соединения (Me = Cr, V, Zr, Al и др.) находят широкое применение в качестве катализаторов различных химических процессов, в частности, реакций парциального окисления [1, 2]. Очевидно, что в процессе гетерогенного катализа участвует поверхность, а не объём катализатора. В работе [2] на примере пирофосфата ванадила – катализатора селективного окисления н-бутана в малеиновый ангидрид (МА) – проиллюстрировано, что его каталитические свойства зависят главным образом от соотношений V и P, а также их степеней окисления в приповерхностном слое катализатора. Таким образом, при получении катализаторов необходим метод, позволяющий строго контролировать эти соотношения на поверхности и в приповерхностном слое. Метод молекулярного наслаивания (МН) позволяет создавать поверхностные одно- и многокомпонентные структуры с заданной точностью состава, толщины и регулировать взаимное расположение каталитических компонентов на атомно-молекулярном уровне [3, 4]. Было показано [4], что каталитические свойства ванадий-фосфороксидных структур, полученных указанным методом на силикагеле, в реакции окисления бензола в МА зависят от числа и взаимного расположения ванадий- и фосфороксидных монослоёв и при определённых их сочетаниях эти свойства значительно лучше, чем у катализаторов, приготовленных пропиткой носителя.

В данном сообщении представлены результаты по синтезу методом молекулярного наслаивания хром- и ванадий-фосфороксидных (CrPO и VPO) наноструктур с разным числом элементоксидных монослоёв на поверхности различных матриц, таких как дисперсные SiO_2 и γ-Al_2O_3, газоразделительные трубчатые керамические мембраны на

основе α-Al_2O_3 с рабочим слоем из γ-Al_2O_3 и ZrO_2, а также мембраны, предварительно модифицированные слоями TiO_2. Синтез структур CrPO (VPO) осуществляли путем попеременной обработки поверхности исходных матриц парами CrO_2Cl_2 ($VOCl_3$), PCl_3 и H_2O в токе сухого N_2 в необходимой последовательности. Исследования на дисперсных образцах (гравиметрический контроль отдельных стадий синтеза *in situ*, количественный химический анализ промежуточных и конечных продуктов, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, дифференциально-термический анализ, адсорбционные методы) показали, что содержание элементов-модификаторов и их степени окисления, удельная поверхность и размер пор материалов определяются очерёдностью обработок их поверхности парами CrO_2Cl_2 ($VOCl_3$) и PCl_3, температурами отдельных стадий синтеза, наличием или отсутствием дополнительных стадий.

В мембранном катализе [5] важна хорошая газопроницаемость и одновременно высокая селективность газоразделения. Для получения газоселективных мембран их поры сужали, формируя на поверхности титаноксидные структуры путём попеременной обработки образцов парами $TiCl_4$ и H_2O. На примере аргона и гелия был достигнут фактор разделения 2,54 (при комнатной температуре), что очень близко к идеальному фактору разделения по Кнудсену (3,16).

Каталитические свойства CrPO и VPO структур исследованы на примере реакций парциального окисления метана в формальдегид и окислительного дегидрирования метанола в формальдегид, соответственно.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ проекты № 07-03-00330 и № 07-03-12038-офи.

Литература:

1. Jacques C. Védrine// Topics in Catalysis. – 2000. – V. 11/12. – P. 147–152
2. Gaku Koyano, Toshio Okuhara, and Makoto Misono// Journal of American Chemical Society. – 1998. – V. 120. – P. 767–774
3. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. – СПб.: изд-во СПбГУ, 1996. – 256 с.
4. Постнов В.Н., Постнова А.М.// Химия поверхности и нанотехнология высокоорганизованных веществ: Сб. научн. трудов. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2007. – С. 223 – 234
5. Грязнов В.М.// Мембраны. – 1999. – № 3

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АНИОНАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинников В.Т.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты

E-mail: sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Уникальные фотокаталитические свойства нанодисперсного TiO_2 могут быть востребованы в различных областях наукоемких отраслей народного хозяйства, особенно связанных с защитой окружающей среды. Известны примеры экологически безопасного безреагентного разрушения органических и бактериальных загрязнений воды и воздуха в присутствии диоксида титана. В мировой практике для фотокатализа широко используется TiO_2 марки P25 фирмы Degussa (15% рутила в TiO_2), получаемого при температурах 1200-2400 ^oC. Все же проблемой является эффективность и стабильность фотокаталитических свойств, структуры, состава, воспроизведения каталитических свойств после термической регенерации катализатора, рабочий ресурс используемого в каталитических технологиях TiO_2.

Цель работы – создание термостабильных фотокатализаторов на основе наноразмерных порошков TiO_2, легированных анионными примесями, и сравнение их фотокаталитической активности (ФКА) с зарубежными образцами.

Образцы получали низкотемпературным гидролизом $TiCl_4$ в аммиачной воде, содержащей дозированные количества анионов F^-, SO_4^{2-} или PO_4^{3-}. Полученные порошки были охарактеризованы методами БЭТ, РФА и SEM-микроскопии. ФКА образцов оценивали по степени деградации ярко-красного восстановленного ферроина $(C_{12}H_8N_2)_3{\cdot}FeSO_4$, окислявшегося под воздействием видимого света с образованием бесцветных продуктов в многократных циклах: 1 ч фотокатализа, 1 ч регенерации при соответствующей получению данного образца температуре: 80, 350 или 700 ^oC.

Показано, что все легированные порошки TiO_2 (таблица) в первых же циклах демонстрируют более высокую ФКА (E, %) относительно нелегированных образцов 350-Cl и TiO_2 фирмы Degussa 80-P25.

Продолжительные циклические испытания подтверждают выявленную ранее [1] закономерность: ФКА легированного TiO_2 повышается в ряду примесей Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и F^-, что связано со способностью Ti(IV) к комплексообразованию, возрастающей

в этом же ряду. Ионы Cl^- и SO_4^{3-}-ионы удаляются из диоксида при более низких температурах и глубже, чему соответствует большее снижение удельной поверхности (S) порошков. Высокая термостойкость и ФКА легированного TiO_2 предположительно объясняются сохраняющимися дефектами кристаллической решетки диоксида титана, образующимися из-за замещения кислорода в титано-кислородных октаэдрах иновалентными модифицирующими анионами. Легированный F^-- или PO_4^{3-}-ионом TiO_2 сохраняет структуру, высокую величину S и ФКА до температур 700 ^oC. F^--ион удерживается в составе порошка в количествах $2 \cdot 10^{20}$ ат·см$^{-3}$ до температуры 900 ^oC. Поверхность F-легированных образцов отличается по данным SEM гомоморфностью и наиболее высокой дисперсностью вплоть до температуры рутилизации, что является залогом сохранения большой поверхности [2] и, как следствие, высокой ФКА.

Таблица. ФКА, изменение свободной удельной поверхности и массы образцов TiO_2 в циклическом процессе фотодеградации ферроина.

Образец	РФА	S, м^2·г$^-$	E, %, спустя, ч				Конечные параметры	
			6	24	36	48	S, м^2·г$^-$	ΔM, %
350-Cl	анатаз	185	80.5	82.7	69.6	56.8	89.2	6.7
350-S	анатаз	183	97.9	91.8	78.3	64.7	160.9	12.5
80-F	анатаз	208	93.8	95.0	92.8	94.4	154.9	33
350-F	анатаз	196	98.5	98.6	98.7	97.1	190.4	30
700-F	анатаз	47	96.5	92.0	85.3	81.0	3.1	10
80-P	анатаз	490	97.1	96.9	92.3	90.4	198.5	32
350-P	анатаз	276	95.5	95.8	97.4	93.9	126.7	30
700-P	анатаз	76.2	65.7	60.9	56.2	51.6	59.2	24
80-P25	83% анатаза	50.3	65.6	54.4	52.5	51.5	26.9	48

Преимущества синтезированных F^-- или PO_4^{3-}-легированного TiO_2 заключаются также в прогнозируемой более низкой цене, вследствие простоты аппаратурного оформления, чем P25 фирмы Degussa, 1 кг которого в России стоит 21 евро (без НДС).

Разрабатываемые материалы предназначены для фотокаталитической очистки стоков от цианистых соединений (золотодобывающая промышленность), от органических и бактериальных загрязнений (предприятия органического синтеза, животноводческие комплексы и бытовые стоки), использования в качестве температуростойких носителей катализаторов в органическом синтезе а также фотокаталитического разложения воды с использованием радиоактивного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальный исследований (проект № 06-08-00154-а).

Литература:

1. Локшин Э.П., Седнева Т.А., Беляевский А.Т., Калинников В.Т. Фотокаталитическая активность легированного фтором диоксида титана. Химическая технология, 2007. Т.8. С. 352-356.
2. Гуревич Ю.А., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. 312 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, ВИСМУТА И ВАНАДИЯ НА СВОЙСТВА КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Плясова Л.М., Рудина Н.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: selena@catalysis.nsk.su

Изделия из кордиеритовой керамики на сегодняшний день нашли применение в различных отраслях науки и техники [1]. Они имеют хорошие механические свойства, обладают хорошей стойкостью к термоударам, химическую стойкость, имеют низкий коэффициент термического расширения (КТР), а также относительно дешевы, так как изготавливаются из дешевого природного сырья. Хорошие реологические свойства используемых для приготовления глин позволяют изготавливать изделия сложной геометрической формы, в том числе блоки сотовой структуры, широко используемые в качестве носителей катализаторов. Традиционно синтез кордиерита из природных материалов проводят керамическим методом при температуре 1400 ^{o}C в течение 40-60 часов. Использование механохимической активации смеси исходных реагентов позволяет снизить температуру и время синтеза. Введение добавок, например, оксидов некоторых металлов, может существенно ускорить синтез кордиерита, а также существенно изменить и расширить его свойства, что может представлять интерес для разработки высокотемпературных блочных катализаторов.

Целью данной работы явилось исследование влияния введения оксидов железа, ванадия и висмута, активных в реакции окисления аммиака [2], на физико-химические свойства кордиеритовой керамики: фазовый состав, поверхность, пористую структуру и активность в реакции окисления аммиака.

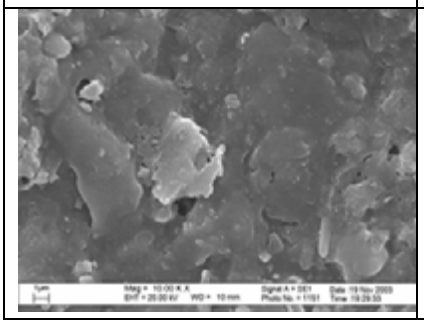
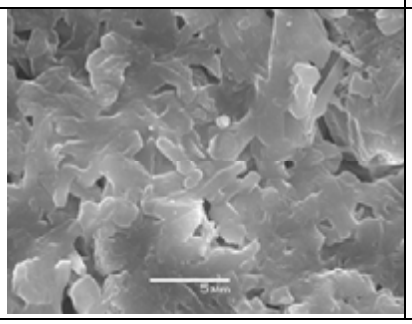
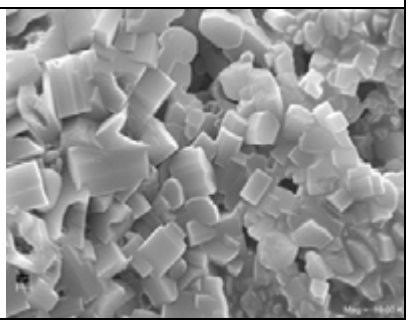
Катализаторы готовили в виде блоков. В качестве компонентов кордиеритовой шихты использовали глину, тальк и Al_2O_3-содержащие соединения к которым добавляли 1-10% оксидов железа, ванадия, висмута. Шихту дезинтегрировали, затем добавляли 1% раствор метилцеллюлозы и формовали блоки в форме шестигранной призмы со стороной основания 15 мм, высотой 50 мм с треугольными каналами 4×4×4 мм и толщиной стенки 1 мм. Приготовленные блоки провяливали при комнатной температуре в течение суток, сушили при температуре 350 ^{o}C в течение 4 часов, затем прокаливали при температуре 1000 – 1200 ^{o}C в течение 4-8 часов.

Полученные катализаторы исследовали методами РФА, БЭТ, ртутной порометрии, СЭМ, элементного анализа, определяли устойчивость к термоударам. Каталитическую

активность в реакции окисления аммиака определяли на установке проточного типа при атмосферном давлении и температуре 700 – 900 ^{o}C [3]. Образцы испытывали в виде фрагментов блоков диаметром 22 мм и высотой 50 мм.

Согласно данным РФА, полученные катализаторы представляют собой смесь фаз кордиерита, алюмосиликатов, а также индивидуальных и смешанных оксидов. С увеличением температуры и времени прокаливания увеличивается содержание фазы кордиерита. Увеличение степени образования кордиерита зависит также от количества введенных оксидов висмута и ванадия. Так, обнаружено, что при введении оксида висмута хорошо окристаллизованный кордиерит образуется уже при 1100 ^{o}C.

На рисунке представлены данные СЭМ кордиеритовой керамики (Тпр = 1100 ^{o}C) модифицированной оксидами железа, висмута и ванадия. При добавлении оксида ванадия текстура катализаторов представляет собой пористую поликристаллическую матрицу, состоящую из кристаллитов, связанных в месте контактов. Определено, что при образовании кристаллитов происходит резкое увеличение среднего диаметра и общего объема пор, сопровождающееся значительным снижением удельной поверхности катализаторов.

10% Fe_2O_3	10% Fe_2O_3 + 2.2% Bi_2O_3	10%Fe_2O_3 +2.2%Bi_2O_3 +1.6%V_2O_5
		

Чистый кордиерит практически неактивен в реакции окисления аммиака. В зависимости от содержания вводимых оксидов железа, ванадия и висмута наблюдается значительное увеличение активности и селективности катализатора. Кордиеритовая керамика с добавлением 10% Fe_2O_3, 2.2% Bi_2O_3 и 1.6% V_2O_5 (Тпр = 1100 ^{o}C) дает максимальный выход оксида азота. В двухступенчатой каталитической системе при 100% степени превращения аммиака достигнут выход оксидов азота – 94%, что делает катализатор перспективным для использования в промышленности.

Литература:

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал, Издательство СО РАН, Новосибирск, 1999.
2. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. Москва, Химия, 1983.
3. Isupova L.A., Sutormina E.F., Kulikovskaya N.A. et.al. Catal. Today, 2005, v.105, p. 429.

УД-I-47

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ И МОДИФИЦИРОВАНИИ V-Mo-O КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Халамейда С.В.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: VPO@ispe.ldc.net

Смешанные оксидные системы на основе ванадия и молибдена, в частности при соотношении V/Mo=0,7:0,3, применяются в качестве катализаторов парциального окисления и окислительного дегидрирования органических соединений. Их обычно получают прокаливанием на воздухе смеси оксидов или упариванием водных растворов аммонийных солей ванадия и молибдена с последующим терморазложением при 400-600 ^{o}C. Перспективными для приготовления прекурсоров этих катализаторов могут быть такие нетрадиционные методы синтеза: механохимическая (МХО), гидротермальная (ГТО), микроволновая (МВО) и ультразвуковая (УЗО) обработки в водной среде. Объектом исследования является V-Mo-O-композиция указанного выше состава, полученная смешением хорошо окристаллизованных непористых грубодисперсных V_2O_5 и $(NH_4)_2Mo_2O_7$ (ДМА) или MoO_3 (удельная поверхность S для V_2O_5 - 6, для ДМА < 0,1, для MoO_3 – 2 м^2/г): изучены закономерности изменения ее пористой структуры, морфологии поверхности, дисперсности, фазового состава, термостойкости, механической прочности как в результате МХО, ГТО, МВО, УЗО (0,5-6 ч), так и после термической обработки при 300-600 ^{o}C. Использованы следующие физико-химические методы: рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ (РФА, ДТА-ТГ), низкотемпературная адсорбция азота, ртутная порометрия, сканирующая и атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия (FTIR). Генезис кристаллической и пористой структуры V_2O_5/ДМА при получении прекурсора различными методами имеет как общие закономерности, так и отличительные особенности. К первым можно отнести заметную аморфизацию оксида ванадия, образование новых полимолибдатов аммония при низких температурах – 200-250 ˚C (в ходе ГТО – за 5-6 ч, МВО – за 0,5-1 ч) или при небольших продолжительностях – 1-2 ч (для МХО), что подтверждено данными РФА, ДТА-ТГ, ИКС. В ходе МХО, кроме того, происходит образование интеркалированных соединений на основе V_2O_5 – с одной стороны, и нестехиометрических оксидов молибдена (фаз Магнелли) – с другой. Повышение температуры ГТО до 300-350 ^{o}C приводит практически к полному

разрушению кристаллической структуры V_2O_5, формированию поливанадатов аммония и зарождению гексагонального триоксида молибдена. То же самое наблюдается с увеличением длительности МХО до 4-6 ч. Интересно, что после УЗО смеси V_2O_5/ДМА в течение 1 ч при 20 кГц и 100 ^oC полностью исчезает кристаллическая фаза V_2O_5. Последующее прокаливание (превращение прекурсоров в собственно катализаторы) во всех случаях сопровождается разрушением аммонийсодержащих промежуточных соединений с образованием оксидных фаз, степень взаимодействия которых зависит от вида предварительной обработки. Так, образцы, подвергнутые ГТО, МВО и УЗО, после прогрева при 400 ^oC содержат смесь ромбического V_2O_5 и гексагонального MoO_3, а при 500 ^oC появляется фаза V_2MoO_8, степень кристалличности которой увеличивается на порядок при 600 ^oC, а соотношение интенсивностей главных ее рефлексов I_{100}/I_{110}=15. При обычном твердофазном синтезе она образуется при 630-650 ^oC и I_{100}/I_{110}=1,25-1,65. Термообработка образцов после МХО сопровождается формированием при 300-500 ^oC твердых растворов замещения на основе пентаоксида ванадия с регулируемыми в широких пределах соотношениями интенсивностей рефлексов V_2O_5 и размером кристаллитов 6-15 нм. Необходимо отметить, что как на стадии предварительной обработки, так и при последующем прокаливании существует возможность варьировать поверхностную ориентацию различных кристаллографических плоскостей V_2O_5: так, концентрация на поверхности базальной плоскости 010, содержащей ванадильную группу, можно изменять в 8 раз.

При модифицировании смеси V_2O_5/MoO_3 картина фазовых превращений упрощается, а возможность регулирования физико-химических параметров сужается. Так, например, при МХО содержание ванадильной группы на поверхности уменьшается почти в 2 раза, а группы Mo=O – увеличивается в 1,5 раза. При всех видах модифицирования смеси V_2O_5/ДМА из грубодисперсных непористых порошков формируется развитая, иерархически построенная макромезопористая (с мезопористой составляющей – 15-20%) структура: за счет процессов переосаждения и образования более плотных фаз. Так, максимальную величину S и объема пор имеют образцы, прошедшие МВО – 20-45 $м^2$/г и 1,0-1,2 $см^3$/г. Для оксидной системы пористость формируется только в результате МХО: S = 10-16 $м^2$/г, объем пор 0,2-0,4 $см^3$/г), после других видов обработки система сохраняет свое свободно-дисперсное состояние. Следует отметить, что развитая пористость всех полученных композиций сохраняется до 600-650 ^oC.

Интересная технологическая особенность прекурсоров, полученных указанными методами, заключается в том, что они формуются в гранулы без добавления связующих, и механическая прочность гранул растет при увеличении температуры ГТО и МВО, продолжительности МХО.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ МЯГКОЙ РЕГИДРАТАЦИИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО В УСТАНОВКЕ ЦЕФЛАР ГИДРАРГИЛЛИТА

Харина И.В., Исупова Л.А., Мороз Э.М., Рудина Н.А., Ефименко Т.Я., Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail:Kharina@catalysis.nsk.su

Оксиды алюминия различного фазового состава широко применяются в медицине (антацидное средство), косметологии, производстве красителей и пигментов, сорбентов, катализаторов, сокатализаторов, осушителей, носителей для катализаторов и других функциональных материалов. При этом в зависимости от конечного назначения предъявляются конкретные требования к фазовому составу оксидов, их удельной поверхности, пористой структуре и морфологии.

Разработанный в институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН новый способ термической активации гидраргиллита в центробежном флаш-реакторе (установка ЦЕФЛАР^{TM}) 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 оксидов алюминия, образующихся из продуктов «мягкой» регидратации активированного на установке ЦЕФЛАР гидраргиллита, выявление специфики их физико-химических свойств, обусловленных условиями приготовления по сравнению со свойствами оксидов алюминия, получаемых терморазложением псевдобемита по технологиям термохимической активации (ТХА) и переосаждения (ПГА).

Центробежно-термическую активацию гидраргиллита проводили на установке «ЦЕФЛАР^{TM}». Регидратацию проводили при температуре 20-25 ^{o}C в течение 24-168 ч в кислой (pH= 5,5-6) и щелочной (pH=10,5-11) средах при атмосферном давлении, постоянном перемешивании и соотношении т:ж от 1:2 до 1:3. Продукты регидратации отмывали до pH=6,5-7,5, сушили при температуре 110 ^{o}C в течение 24 ч и размалывали на дезинтеграторе. Все гидроксиды (полученные в данной работе и для сравнения ТХА и ПГА) далее прокаливали в одинаковых условиях при температурах от 550 до 1200 ^{o}C в течение 4 часов. Физико-химические свойства оксидов алюминия изучали методами

рентгенофазового анализа, термохимического анализа (ТА), электронной микроскопии, ртутной порометрии, БЭТ. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили по методике количественного анализа. (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Удельную поверхность ($S_{УД}$) образцов определяли по тепловой десорбции аргона. Распределение пор по размерам исследовали с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

По результатам проведенных исследований видно, что оксиды алюминия, синтезированные из регидратированных в щелочной и кислой средах ЦТА-продуктов, после прокаливания при 550 ^{o}C представляют собой ŋ- и γ- оксиды алюминия, соответственно, с параметрами элементарной ячейки, близкими к табличным значениям соответствующих фаз. Размер кристаллитов (D) полученных оксидов составляет 5,5±0,5 и 4 ± 0,5 нм соответственно, что свидетельствует о формировании высокодисперсных оксидов алюминия. Это подтверждается и данными адсорбционных измерений, согласно которым полученные образцы характеризуются высокой удельной поверхностью (360 м^2/г для ŋ- и 260 м^2/г для γ-оксида алюминия).

Повышение температуры прокаливания оксидов ведет к образованию высокотемпературных θ- и δ-фаз (в зависимости от условий регидратации продукта ЦТА) и α- фазы оксида алюминия, увеличению их ОКР (от 5 до 7 нм в случае ŋ- и от 3,5 до 6 нм в случае γ-оксида алюминия), и снижению удельной поверхности (до 11 и 8 м^2/г для α-фазы оксида алюминия, образовавшейся из ŋ - и γ -оксида алюминия, соответственно). Однако, температуры образования высокотемпературных фаз практически на 100 ^{o}C выше, чем в случае ТХА и ПГА гидроксидов. Так, фаза тета-оксида алюминия образуется не при 800, а при 900 ^{o}C. Полученные данные свидетельствуют о более высокой термостабильности оксидов алюминия, образующихся по технологии ЦТА. По данным порометрии образцы характеризуются бидисперсной пористой структурой, для которой характерно наличие пор диаметром менее 0,01 мкм, сохраняющимися вплоть до 1200 ^{o}C, и 0,01 – 1 мкм, (которые отсутствуют в случае носителя на основе гамма оксида алюминия, полученного из ПГА гидроксида).

Т.о. показана возможность получения практически однофазных низкотемпературных оксидов алюминия из гидроксидов, полученных по технологии ЦТА, определены температурные области фазовых переходов и выявлены некоторые специфические свойства (по сравнению с ТХА и ПГА гидроксидами), обусловленные условиями приготовления оксидов, что необходимо учитывать при разработке катализаторов и носителей с использованием технологии ЦТА.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ «АЛВИГО»

Газимзянов Н.Р.

ООО «НТЦ «АЛВИГО-М», Москва

E-mail: N_Gazim@mail.ru

Под научными основами приготовления и технологии катализаторов автором понимается определенная совокупность знаний и приемов, позволяющая осуществлять выбор основных характеристик катализатора, оказывающих наибольшее влияние на его потребительские свойства, а также разрабатывать способы их реализации, контроля и регулирования в промышленном производстве.

В данном докладе рассмотрена совокупность знаний и приемов, используемая при разработке и реализации в промышленном производстве пропиточных катализаторов гидроочистки.

Разработка способов приготовления пропиточных катализаторов гидроочистки и их реализация в промышленном производстве включают в себя следующие объекты: разработка носителя, разработка технологии приготовления катализатора (определение состава, способы пропитки, условия прокалки), разработка технологии производства катализатора, разработка способов активации – сульфидирования.

Разработка носителя предполагает выбор формы и размеров и текстуры (пористая структура, удельная поверхность, насыпной вес), определение характера кислотных свойств. При этом важно, чтобы при достижении заданной характеристики носитель обладал необходимой механической прочностью.

Разработка технологии приготовления катализатора заключается в определении его оптимального состава, выборе способа пропитки и условий термообработки.

Разработка технологии производства катализатора включает, прежде всего, выбор промышленного оборудования (или адаптация к имеющемуся в наличии) для технологического процесса производства и эффективных способов аналитического контроля.

Разработка способов активации – сульфидирования заключается в выборе сульфидирующего реагента и режима сульфидирования.

УД-I-50

ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ЦИРКОНОСУЛЬФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ БЕНЗИНОВ РИФОРМИНГА

Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Муромцев И.В., Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: max@ihcp1.oscsbras.ru

В связи с ужесточением требований к составу и качеству моторных топлив в настоящее время особую актуальность имеет вопрос снижения содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, в составе товарных бензинов. Одним из способов решения данной задачи может быть использование процессов гидроизомеризации легких фракций бензинов риформинга.

Для эффективного проведения реакций гидроизомеризации продуктов риформинга катализатор должен иметь оптимальное сочетание гидрирующих (металлических) и кислотных свойств для превращения аренов, изомеризации циклоалканов и алканов. Целью данной работы являлась оптимизация свойств платинусодержащего цирконосульфатного катализатора гидроизомеризации за счет введения в его состав модифицирующей добавки оксида алюминия.

Синтез образцов катализатора осуществлялся смешением сульфатированного гидрата диоксида циркония и гидрооксида алюминия с последующими стадиями прокаливания и закрепления металлического компонента.

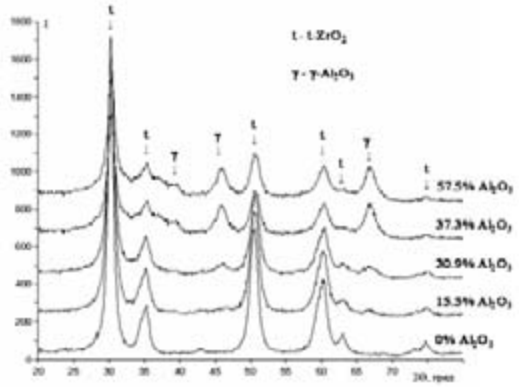


Рис. 1. Рентгенограммы образцов катализаторов

Таблица. Химический состав и текстурные характеристики образцов катализаторов

Образец	Содержание, мас.%		$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
	SO_4^{2-}	Al_2O_3		
SZA-1	4.8	0.0	127	0.13
SZA-2	5.8	15.5	158	0.22
SZA-3	6.2	30.9	177	0.38
SZA-4	4.6	37.3	193	0.39
SZA-5	3.3	57.5	200	0.46

По данным РФА фазовый состав полученных композиций включает ZrO_2 тетрагональной модификации и γ-Al_2O_3. Согласно данным полнопрофильного анализа

ренгенограммы образцов, содержащих оксид алюминия, могут быть описаны суперпозицией фаз γ-Al_2O_3 и твердого раствора $Al_xZr_{(1-x)}O_y$. При этом состав твердого $Al_xZr_{(1-x)}O_y$ остается постоянным и не зависит от содержания оксида алюминия. Таким образом, при формировании оксидной матрицы катализатора в процессе термообработки происходит взаимодействие оксидов циркония и алюминия.

С увеличением содержания оксида алюминия до 57.5 мас.% происходит увеличение удельной поверхности образцов от 127 до 200 $м^2/г$ и объема пор от 0.13 до 0.46 $см^3/г$. При этом характер распределения объема пор по размерам меняется от мономодального к бимодальному.

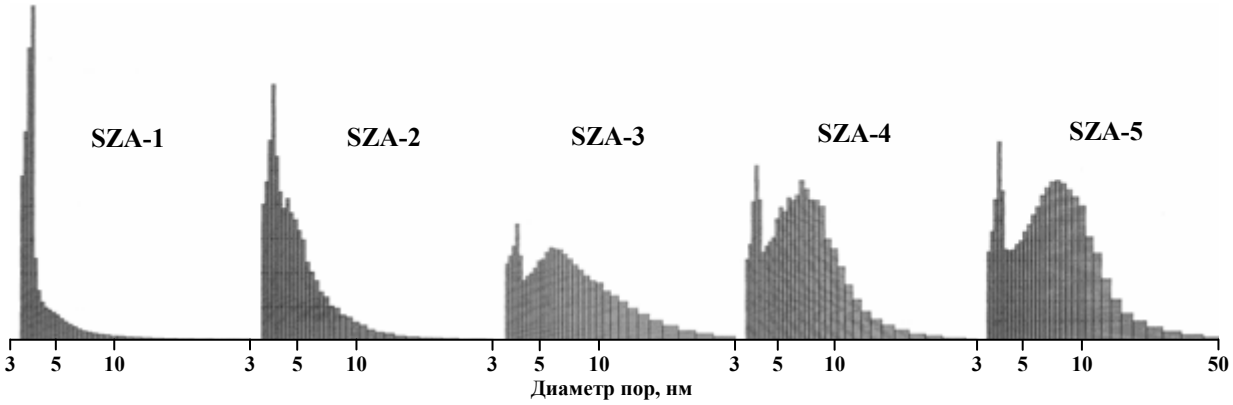


Рис. 2. Распределения объема пор по размерам для образцов катализаторов

Каталитические свойства полученных образцов изучались в модельной реакции гидроизомеризации смеси н-гептан - бензол в присутствии водорода при температуре 300 ºС и давлении 1.5 МПа. Показано, что введение оксида алюминия в систему Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2 приводит к увеличению степени превращения бензола с 68 до 96-99 %, что может быть связано с появлением новых состояний платины, локализованных именно на оксиде алюминия. При этом на катализаторах, содержащих от 15.5 до 37.3 мас.% оксида алюминия, практически полное гидрирование бензола приводит и к достижению высокой степени превращения н-гептана, составляющей 84-93 %. Однако последняя определяется не реакциями его изомеризации, а процессом гидрокрекинга его молекул, в результате которого выход жидких продуктов гидроизомеризации не превышает 64 мас.%. При увеличении содержания оксида алюминия до 57.5 мас.% сохраняется высокий уровень гидрирования бензола, но уровень кислотных свойств катализатора, по-видимому, снижается настолько, что становится возможным высокоселективное превращение н-гептана в изогептаны (селективность образования 93 %) и бензола в циклоалканы (селективность образования 96 %). Образец данного состава обеспечивает высокий выход углеводородов C_{5+} (100 мас.%) и целевых продуктов гидроизомеризации: изоалканов C_7 (21 мас.%) и циклоалканов (52 мас.%).

УД-I-51

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ Co(Ni)-Mo-КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Кулько Е.В., Иванова А.С., Климов О.В., Бухтиярова Г.А., Литвак Г.С., Паукштис Е.А., Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: kulko@catalysis.nsk.su

С 2005 года в странах Европейского союза вступили в силу новые спецификации на моторные топлива Евро-4 с более жесткими требованиями по содержанию серы и ароматических углеводородов, согласно которым дизельное топливо должно содержать не более 50 ppm серы [1-3]. Однако проблема глубокого гидрообессеривания усложняется в связи с постоянной тенденцией увеличения как общего количества серы в сырой нефти, так и доли производных тиофена [3]. Поэтому возникает потребность в новых более активных катализаторах глубокого гидрообессеривания дизельного топлива. Наиболее распространенными каталитическими системами, используемыми в промышленности, являются Co(Ni)-Mo-катализаторы, нанесенные на оксид алюминия. При этом природа носителя (*промотирование Al_2O_3 анионами B, F, P и др.*) оказывает влияние на формирование активной фазы путем модифицирования ее локальной структуры, а текстура носителя может оказывать влияние на распределение активного компонента и его дисперсность; соответственно, поверхностные свойства и текстура носителя могут быть определяющими при формировании активного катализатора.

В данной работе было исследовано влияния текстуры алюмосодержащего носителя на формирование структурных, текстурных, кислотно-основных и каталитических свойств Co(Ni)-Mo-катализаторов глубокого гидрообессеривания дизельной фракции.

Предшественники катализаторов Co(Ni)-Mo-O/Al_2O_3 получали пропиткой носителя по влагоемкости растворами соответствующих солей согласно [4]. В качестве носителя использовали γ-Al_2O_3, полученный термической обработкой псевдобемита, синтезированного как гидратацией продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА-продукта), так и осаждением.

Носители и катализаторы исследовали рядом физико-химических методов. Активность катализаторов в реакции гидрообессеривания характеризовали остаточным

содержанием серы в катализате, массовое содержание (ppm) которой определяли с помощью рентгенофлюоресцентного анализатора серы.

Нанесение активного компонента на носитель сопровождается уменьшением удельной поверхности ($\boldsymbol{S}_{уд.}$), объема пор ($\boldsymbol{V}_{пор}$) и среднего диаметра ($\boldsymbol{D}_{ср.}$) пор катализатора по сравнению с таковыми соответствующего носителя (табл. 1). При этом значения $\boldsymbol{S}_{уд}$, $\boldsymbol{V}_{пор}$ и $\boldsymbol{D}_{ср}$ для ЦТА-оксида и катализатора на его основе существенно меньше, чем для Al_2O_3, полученного осаждением, и катализатора на его основе. Это дает основание полагать, что дисперсность активного компонента на ЦТА-оксиде будет ниже, чем на Al_2O_3, а следовательно, и активность в гидробессеривании будет меньше, что и подтверждается экспериментально.

Таблица 1. Текстурные характеристики носителя и катализатора.

Катализатор	Удельная поверхность, $м^2/г$		Объем пор, $см^3/г$		Средний диаметр пор, Å	
	Носитель	Катали затор	Носитель	Катали затор	Носитель	Катали затор
Ni-Mo/ЦТА-оксид	200	***182***	0,29	***0,24***	58	***53***
Ni-Mo/Al_2O_3-осаждение	285	***240***	0,45	***0,41***	67	***60***

По данным термического анализа, алюмосодержащие носители, полученные из разных предшественников и различающиеся структурными и текстурными характеристиками, не оказывают существенного влияния на характер термолиза синтезированных на их основе катализаторов.

Оксид алюминия, на поверхности которого содержится меньше терминальных ОН-групп, позволяет получать более активный катализатор. Снижению концентрации терминальных ОН-групп способствует введение фосфора, влияние которого проявляется в большей степени на оксиде алюминия, полученном осаждением.

Оптимизация состава катализатора и условий его термической обработки позволили получить наиболее активный Co-содержащий катализатор, обеспечивающий очистку дизельного топлива до 25 ppm S.

Литература:

1. Р.Р. Бхарвани, Р.С. Гендерсон.// Нефтегазовые технологии, 2002, №3, с. 107.
2. Б.К. Нефедов.// Катализ в промышленности, 2003, №2, с. 20.
3. C. Song.// Catal. Today, 2003, v. 86, p. 211.
4. Пат. N 2313390, РФ. Катализатор, способ его получения (варианты) и способ гидрообессеривания дизельной фракции. //Иванова А.С., Кулько Е.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Носков А.С., БИ N 36, от 27.12.2007

УД-I-52

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРЫ АНДЕРСОНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Никульшин П.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С.

ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара
E-mail: pavel_nikulshin@mail.ru

Приоритетными направлениями в развитии катализа сульфидами являются использование для приготовления катализаторов гидроочистки комплексообразователей, гетерополисоединений и новых носителей (4-й международный симпозиум «Молекулярные аспекты катализа сульфидами», май 2007 г. Дорн, Нидерланды). Как показано исследованиями ряда ученых, это позволяет создать на поверхности носителя высокоактивную «Co(Ni)MoS» фазу II типа. Другой интересной возможностью в катализе сульфидами является модифицирование традиционных по составу катализаторов дополнительными элементами-сопромоторами, что позволяет целенаправленно варьировать свойства катализаторов.

Исходя из этого, целью настоящей работы стали синтез сульфидных катализаторов гидроочистки с использованием комплексообразователей, молибденовых гетерополисоединений структуры Андерсона на γ-Al_2O_3 и модифицированном углеродом γ-Al_2O_3, исследование физико-химических свойств и активности полученных катализаторов в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений и процессах гидроочистки нефтяных фракций.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Исследование влияния стабилизаторов (комплексообразователей) совместных пропиточных растворов гептамолибдата аммония $NH_4(Mo_7O_{24})\times 4H_2O$ и нитрата никеля (кобальта) на свойства полученных катализаторов. В качестве таких комплексообразователей использовались раствор аммиака, винная кислота, нитрилотриуксусная кислота и др.
2. Синтез гетерополисоединений молибдена структуры Андерсона, типа $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (далее XMo$_6$-ГПС), с гетероатомами X = Mn (II), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cr (III), Ga (III), Al (III), In (III) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$ (далее Co_2Mo_{10}-ГПС), исследование их физико-химических свойств с

привлечением методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Далее проводились синтезы XMo$_6$(S)/γ-Al$_2$O$_3$, Co$_2$Mo$_{10}$(S)/γ-Al$_2$O$_3$ катализаторов и промотированных дополнительным количеством Ni (Co) до оптимального соотношения Mo: Ni(Co) = 2 катализаторов типа Ni(Co)-XMo$_6$(S)/γ-Al$_2$O$_3$ и Ni(Co)-Co$_2$Mo$_{10}$(S)/γ-Al$_2$O$_3$.

3. Исследование стадий пропитки (сорбции соединений молибдена, Co и Ni), термической обработки и сульфидирования катализаторов.
4. Модифицирование углеродом γ-Al$_2$O$_3$. Изучение влияния природы носителя на свойства сульфидных катализаторов. Активные компоненты вводились в катализаторы как из традиционных источников (ГМА), так и гетерополисоединений.

Катализаторы готовились различными методами: методом пропитки совместными водными растворами активных компонентов по влагоемкости фракций γ-Al$_2$O$_3$ носителей, отличающихся текстурными характеристиками; методом вакуумной и «горячей» пропитки гранул носителей совместными водными растворами активных компонентов с избытком.

Полученные в оксидной форме катализаторы подвергали сульфидированию. В работе рассмотрены следующие методы сульфидирования:

1. Сульфидирование катализаторов с использованием сульфидирующего агента – дитрет-бутилполисульфида (ДТБПС, содержание серы – 54 % мас.). Для этого фракции катализаторов 0,25 – 0,50 мм пропитывали ДТБПС и проводили сульфидирование при различных температурах.
2. Сульфидирование катализаторов смесью H$_2$S/H$_2$.
3. Сульфидирование катализаторов с использованием и ДТБПС, и смеси H$_2$S/H$_2$.

Активность полученных катализаторов оценивалась в реакции гидрогенолиза тиофена и в процессе гидроочистки нефтяных фракций на проточной установке под давлением водорода.

УД-I-53

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Тишкина О.Б., Парпуц О.И., Жарков Б.Б., Рабинович Г.Л.

ОАО "ВНИИНефтехим", Санкт-Петербург

E-mail: rabinovitch2001@mail.ru

Промышленность каталитического риформинга бензиновых фракций, созданная в СССР на основе разработок ВНИИНефтехим [1], базировалась, в основном, на применении алюмоплатинорениевых катализаторов серий КР и РБ, производимых на Ангарской и Рязанской катализаторных фабриках по технологии института. Эти катализаторы, созданные в 70 – 80 годы, готовились пропиткой оксида алюминия раствором платинохлористоводородной и рениевой кислот в присутствии конкурирующих адсорбатов, в качестве которых использовались смеси соляной и уксусной кислот, в ряде случаев, также серная кислота для введения сульфат-группы. Алюмооксидный носитель получали осаждением двух модификаций гидроксида алюминия азотной кислотой из алюмината натрия. В зависимости от условий осаждения, часть гидроксида получали в форме псевдобемита, при прокаливании которого образуется микрокристаллическая γ–Al_2O_3 с порами радиусом около 4 нм, другую часть осаждали в виде бемита, приводящего к получению крупнопористой γ–Al_2O_3. Смешение пульпы обеих модификаций, с последующей отмывкой от примесей и термообработкой, приводит к получению носителя бидисперсной структуры с широким диапазоном размеров пор, включая "транспортные" макропоры.

Катализаторы серий КР и РБ успешно эксплуатировались на многих установках риформинга. Однако повышенные требования к стабильности катализаторов, способных обеспечивать получение бензина с ОЧИМ не менее 95 ед. при межрегенерационном цикле 2 – 3 года, потребовали усовершенствовать технологию их приготовления.

Уже в ранних публикациях о состоянии платины в катализаторах риформинга было показано [2, 3], что часть платины прочно связана с носителем и после обработки водородом сохраняется в ионной (электронодифицитной), отличной от металлической форме. Именно ионная платина ответственна за протекание наиболее медленных реакций дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

В последствии было показано [4], что ионная платина локализуется в порах носителя радиусом 3 – 5 нм. Нами было установлено, что при условии пептизации смеси бемита и псевдобемита соляной кислотой после прокаливания получается γ–Al_2O_3 с монодисперсной структурой и оптимальным радиусом пор, независимо от исходного соотношения обеих модификаций гидроксида алюминия. Оксид алюминия при этом содержит 0,6 – 0,7% хлора. Хлор, содержащийся в носителе до контакта его с раствором платинохлористоводородной и рениевой кислот, обеспечивает равномерное распределение платины и рения между собой и по объему гранулы носителя, что было показано сканированием среза экструдатов катализатора с помощью электронного микрозонда.

Катализаторы КР – 200 и КР – 201, полученые указанным способом [5], характеризуются повышенной стабильностью и активностью и малым содержанием примесей.

По своим каталитическим свойствам они не уступают (при одинаковом составе и степени чистоты) от контактов, полученных на основе оксида алюминия алюмоорганического происхождения.

Литература:

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. М. – Л.: Химия, 1985, - 221 с.
2. McHenry K.W., Bertolachini R.J., Brennan H.M., Wilson J.L. ll Int. Congr. on catalysis. Paris, 1961, v. 2, p. 2295 – 2311.
3. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Давыдова З.А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, №6, с. 1283.
4. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е.,Затолкина Е.В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия. №4, 2004, стр. 34.
5. Патент № 2224593 от 07 авг. 2002 г. Опубл. БИ №6 от 27.02.2004.

УД-I-54

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ГЛОБУЛЯРНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ТЕКСТУРУ И ПРОЧНОСТЬ ФОРМОВАННЫХ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «СИБУНИТ»

Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Цеханович М.С., Давыдова В.Ю., Чиркова О.А, Дроздов В.А., Суровикин Ю.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

В последние годы разработке новых пористых углеродных материалов посвящено значительное количество исследований. Особое место среди новых углеродных материалов занимают гранулированные углерод-углеродные композиты на основе глобулярного нанодисперсного углерода (ГНДУ), содержащие в своем составе не менее 99,0 % углерода, так называемый материал - «Сибунит» [1]. Однако на сегодняшний день разработанная промышленная технология позволяет получать «Сибунит» лишь в виде сфер диаметром от 0,5 до 3 мм, что сдерживает использование данного материала в целом ряде адсорбционных и каталитических процессов из-за плотной упаковки мелких частиц в слое сорбента или катализатора, а, следовательно, и высокого гидравлического сопротивления в сорбционной колонне или в каталитическом реакторе.

Задача снижения гидравлического сопротивления слоя сорбента или катализатора может быть решена при изменении формы элементов «Сибунита» и получении последних в виде черенков, колец, лепестков, блоков и др. с использованием метода экструзионного формования пластичной композиции ГНДУ+дисперсионная среда [2]. При этом в качестве дисперсионной среды используется смесь водных растворов и дисперсий полимеров, таких как полиакриламид, полиакриловая кислота, поливинилацетат и др.

Экструзионная технология получения формованных адсорбционно-каталитических материалов (АКМ) существенно отличается от известного процесса синтеза гранулированного «Сибунита» введением дополнительных стадий. Дополнительными стадиями при получении формованных элементов являются: а) смешение ГНДУ с жидкой дисперсионной средой; б) диспергирование углеродной пасты в каналах шнеков при интенсивном сдвиговом воздействии; в) продавливание гомогенной

пластичной композиции через фильеру сложной формы. Очевидно, что при этом структура углеродной пасты может претерпевать изменения, способные нивелировать особенности строения исходного ГНДУ, в частности размер агрегатов первичных углеродных частиц. Последнее обстоятельство крайне нежелательно, так как в этом случае управление процессом формирования пористости АКМ будет существенно осложнено.

В докладе приводятся результаты, иллюстрирующие тот факт, что жидкая дисперсионная среда при смешении с ГНДУ и последующем высокосдвиговом воздействии в процессе экструзии не проникает внутрь агрегатов ГНДУ, а остается на их поверхности, сохраняя практически неизменными размеры агрегатов и их разветвленность. Также показано, что при экструзии углеродных паст через фильеру реализуется течение плотных слоев ГНДУ по прослойке жидкости, т.е. так называемый режим «ядро-оболочка». Внутри «ядра» скорость сдвига мала и это стабилизирует ядро, сохраняя структурные особенности экструдируемого углеродного материала практически без изменения.

Были изучены процессы формирования пористой структуры формованного АКМ на стадиях термообработки, в частности на стадии пиролитического уплотнения или науглероживания и на стадии активации или парогазовой обработки. Показано, что при уменьшении размера первичных частиц ГНДУ от 100 до 10 нм удельная поверхность формованных АКМ увеличивается от 100 до 600-700 $м^2/г$, при этом прочность элементов возрастает в 1,2-1,5 раза.

Впервые было установлено, что формованные адсорбционно-каталитические материалы типа «Сибунит» обладают ультрамикропористой структурой. Об этом свидетельствует высокая адсорбционная емкость по CO_2 (при 1 атм и 30 ^{o} С), которая почти в 6 раз выше аналогичного показателя для гранулированного «Сибунита» (382 и 65 мкмоль CO_2/г соответственно) что, очевидно, связано с формированием ультрамикропористой структуры при карбонизации органических компонентов дисперсионной среды.

Литература:

1. Пористый углеродный материал: Пат. 1706690 РФ/Суровикин В.Ф., Плаксин Г.В., Семиколенов В.А. и др. - № 4443666/26; Заявл. 09.04.88; Опубл 23.01.92. – Бюл. № 3.
2. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дуплякин В.К. Блочные углеродные изделия сотовой структуры: особенности технологии получения, области применения.- Рос. хим. ж., 2007. т. LI, № 4, с. 119-125.

УД-I-55

МЕХАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГОЛЬНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П.[1]

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

[1]ОАО «Воскресенский научный институт по удобрениям и фосфорной кислоте», Воскресенск

E-mail: ilyin@isuct.ru

Анализ развития производства фосфорной кислоты за последние 10 лет свидетельствует об увеличении объема выпуска экстракционной (ЭФК) и снижении термической кислоты (ТФК). Сокращение производства ТФК связано не только с высокими затратами электроэнергии, экологическими проблемами метода, но и развитием технологии очистки ЭФК.

Наиболее эффективным способом очистки ЭФК является удаление соединений фтора (HF, SiF_4) в газовую фазу при упаривании с продувкой газового теплоносителя. Применение адсорбента позволяет увеличить скорость удаления фтористых соединений в газовую фазу и повысить эффективность осаждения соединений Si, Fe, Al, Ca, Mg в твердую. Степень очистки экстракционной фосфорной кислоты зависит от свойств получаемых сорбентов. Анализ экспериментальных данных показывает, что избирательная способность адсорбента зависит от кислотно-основных характеристик его поверхности.

В работе изучен процесс механохимической активации угля в аппаратах средней энергонапряженности (в роликокольцевой вибромельнице VM-4). Показано влияние модифицирующих добавок на свойства полученных образцов сорбента и эффективность его при очистке экстракционной фосфорной кислоты методом дефторирования. В качестве исходных компонентов использовали уголь марки БАУ, модифицированный солями аммония и активированный в токе кислорода воздуха.

Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что в полученных образцах в процессе МХС происходит прирост содержания кислорода, серы и водорода, что свидетельствует об изменении кислотно-основных характеристик сорбента. Данные потенциометрического титрования показывают, что в образцах, полученных в токе кислорода и с добавлением сульфата аммония, происходит увеличение групп кислого характера с 1 моль/г адс. с константой основности pK=3-4 до

3 моль/г адс. Исследование образца сорбента, полученного механохимической активацией угля в присутствии карбоната аммония, показало, что концентрация активных центров поверхности увеличивается с 2 моль/г адс. с константой основности pK=7-11 до 5 моль/г адс. Таким образом, проведение механохимической активации увеличивает содержание кислотно-основных центров поверхности сорбентов, что повышает их активность и избирательную способность к сорбции при очистке ЭФК.

В работе изучено влияние времени механохинической активации на формирование частиц адсорбента. Методом седиментационного анализа установлено, что в процессе синтеза на первом этапе происходит уменьшение размера до 30 мкм а на втором этапе - увеличение размера частиц (агломерация) до 100-150 мкм. Низкотемпературной адсорбцией азота показано, что увеличение удельной поверхности сорбентов протекает вплоть до 30 мин активации с 1000 $м^2$/г адс. до 1800 $м^2$/г адс., затем наблюдается резкое снижение до 1080 $м^2$/г адс.

Адсорбционную очистку ЭФК проводили в лабораторных условиях при соотношении уголь/кислота = 1 : 16 (t=80-100 °C; τ=2,0-2,5 часа), совмещая процессы упаривания (концентрирования) ЭФК и отдувки фтористых соединений горячим воздухом при интенсивном перемешивании в реакторе, в который одновременно помещен адсорбент.

Наибольшая степень очистки от соединений фтора (остаточное содержание в кислоте 0,005%) достигается на угле, модифицированном в присутствии соединений, образованных сильной кислотой. Модифицирование сорбента щелочными добавками повышает степень очистки от соединений кремния. Как показывают данные атомно-адсорбционного анализа, остаточное содержание кремния в кислоте равно 0,002%. Очистка от соединений металлов (Al^{3+}, Fe^{3+}) наиболее эффективно протекает на сорбентах, модифицированных в присутствии кислотных добавок. Остаточное содержание соединений железа и алюминия в кислоте по данным элементного анализа равно 0,003%. Это связано со способностью окисленных углей образовывать поверхностные комплексы с многовалентными металлами, что обусловливает повышенную емкость и селективность этих сорбентов по отношению не только к катионам, но и к различным неионизированным веществам.

Эта особенность окисленных углей связана с тем, что обычно образующиеся при ионном обмене комплексы металлов являются координационно ненасыщенными и могут включать дополнительно отдельные молекулы в координационную сферу. Проведены промышленные испытания полученных образцов сорбента на опытно промышленной установке в ОАО «Воскресенский научный институт по удобрениям и фосфорной кислоте».

УД-II-1

ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Сиднев В.Б., Качалов Д.В.

ОАО НИИ «Ясинтез», Ярославль

E-mail: postprof@mail.ru

ОАО НИИ «Ярсинтез включает 14 научно-исследовательских лабораторий и 6 цехов. В данное время в ОАО НИИ «Ярсинтез» выпускаются следующие промышленные катализаторы дегидрирования:

- **К-28** и **КДЭ-1** для производства стирола;
- **К-28МХ** для производства α-метилстирола;
- **К-32** для производства дивинилбензола.

Подготовлены производства катализаторов:

- **КДИ-2** для получения изопрена;
- **СПС**, **КДП** для дегидрирования парафиновых углеводородов C_2-C_{20} в олефиновые в кипящем слое.

В докладе приведены характеристики катализаторов.

Катализаторы используются:

- **К-28** на ЗАО «Сибур-Химпром» (г. Пермь) с 1989 г. в производстве стирола мощностью 100 тыс. тонн в год;
- **КДЭ-1** – на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (г. Салават) в производстве стирола мощностью 200 тыс. тонн в год с 2005 г.;
- **К-28МХ** – в производстве ά-метилстирола на ОАО «Омский каучук» (г. Омск) и ОАО «Уфаоргсинтез» (г. Уфа);
- **К-32** – в производсте дивинилбензола ОАО «Азот» (г. Черкассы, Украина) и ЗАО «Токем» (г.Кемерово);
- **СПС** – с 1998 г.) в производстве изобутилена в Аль-Джубаи (Саудовская Аравия)

♦ *Катализатор СПС*

Конверсия	не менее 48 %
Селективность	не менее 88 %
Расход катализатора	не более 1,5 кг/т изобутилена

♦ *Катализаторы дегидрирования этилбензола в стирол*

№ пп	Показатель	Пермь, «Сибур-Химпром»	Ангарск, завод полимеров		«Салаватнефтеоргсинтез»	
		К-28	К-28	Стайромакс	К-28	КДЭ-1
1	Конверсия, %	55-59	55-56	52-53	60	60-63
2	Расход ЭБ на т/т стирола, кг	1080	1076-1082	1080	1060	1053

Катализатор КДЭ-1 дважды в 2005 и 2007 гг. участник тендера (другие участники фирмы SHELL, BASF, SUD-CHEMIE AG) на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Катализатор КДЭ-1 был принят для эксплуатации на крупнейшей в России установке дегидрирования этилбензола мощностью 200 тыс. тонн стирола в год. Катализатор КДЭ-1 в течение более 2-х лет стабильно обеспечивает технико-экономические показатели работы, соответствующие лучшим мировым аналогам.

♦ *Катализатор дегидрирования диэтилбензола в дивинилбензол*

Катализатор	W, $ч^{-1}$	Реакционная масса, %масс.		
		ДВБ	ЭВБ	ДЭБ
К-32	0,3-0,4	27-33	23-32	9-14

Учитывая возрастающий интерес к пропилену, был создан **новый катализатор СПП дегидрирования пропана**, который, сохранив высокую механическую прочность и стабильность химического состава, обеспечивает показатели, которые делают процесс конкурентоспособным на мировом рынке

К сожалению, имеются значительные трудности при внедрении новых катализаторов. Эти трудности носят не технический, а скорее психологический характер и связаны с ориентацией некоторых руководителей и специалистов предприятий на зарубежные катализаторы. Ориентация на зарубежные катализаторы при одинаковом их уровне с отечественными является недопустимой и приведет к развалу отечественного производства катализаторов для крупнейших направлений нефтехимической промышленности. Все это поставит отечественную промышленность в полную зависимость от фирм различных стран. Ситуация требует вмешательства и поддержки на Правительственном уровне.

УД-II-2

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА

Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Гусейнова М.Э., Кулиев А.Д., Кадиров Х.Г.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Процесс гидрокрекинга остаточных нефтяных фракций (мазут, гудрон, шлам) позволяет получать экологически чистые моторные топлива с низким содержанием сернистых соединений. Однако, использование существующих технологий при переработке нефтяных остатков сильно осложнено наличием в последних высокого содержания различных гетероатомных, металлорганических соединений и асфальтенов, которые приводят к быстрому отравлению классических катализаторов, содержащих активные гидрирующие металлы никель и молибден. Поэтому представляется интересным приготовление (синтез) указанных каталитических систем непосредственно в ходе процесса гидрокрекинга мазута, что даст возможность образования активной фазы в высокодисперсном (нано-) состоянии.

С этой целью в ходе гидрокрекинга мазута в систему вводились рассчитанные количества солей молибдена ($(NH_4)6Mo_7O_{24}7H_2O$) и никеля ($Ni(CH_3COO)_24H_2O$). Реакция проводилась в автоклаве при 7 МПа и 400-450 ºС. При указанных условиях выход светлых нефтепродуктов составил 70-75 % мас. за проход (без рециркуляции остатка).

Анализу подвергались закоксованные частицы катализатора, полученные при фильтрации гидрогенизата с последующей тщательной отмывкой их в бензоле от адсорбированной органики и сушкой твердой составляющей.

Был подробно изучен фазовый состав оксидов металлов, образовавшихся в процессе разложения введенных в систему солей, а также определены размеры неагрегированных частиц. Рентгенографические исследования были проведены с использованием дифрактометра ДРОН-3М в следующем режиме: U = 30 KV, I = 20 ma, излучение Cu Kα, диапазон 2,103 имп/с, (пост. вр.) = 2,5 с; скорость вращения детектора ω = 2 град/мин; скорость движения ленты u = 720 мм/ч. Съемка микрочастиц

производилась с использованием оптических микроскопов, снабженных специальными приставками для вывода фотографий на компьютер.

Анализ ряда твердых закоксованных образцов, полученных в различных условиях, указал на наличие значительных количеств графитизированного кокса. Высокое содержание кокса экранировало истинную картину твердых неорганических частиц, вокруг которых были агрегированы углеродные частицы.

С целью освобождения от кокса и концентрирования неорганической составляющей твердой фазы закоксованый остаток реакции после отмывки и просушки подвергался дополнительной прокалке при температурах 300, 400, 450, 500, 600 и 700 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что при температурах 500 °С и выше наблюдается практически полное отсутствие коксовой составляющей, а при 450 ºС на фоне значительно уменьшившегося гало, принадлежащего графитизированному коксу, проглядывают линии, соответствующие уже сформировавшимся оксидным фазам. Прокалка образцов при высоких температурах дала возможность для более корректного установления состава образовавшихся оксидов и определения области их устойчивости при высокотемпературной регенерации катализаторов.

Анализ фазового состава молибденсодержащих оксидов сильно затруднен разнообразием большого количества оксидов этого металла, а наличие второго металла может способствовать образованию молибдатов, оксомолибдатов или ортомолибдатов. Тем не менее, тщательный анализ оксидных систем указал на наличие в составе прокаленного остатка в основном NiO, $NiMoO_4$ и Mo_9O_{26}, что подтверждают полосы с d = 2,08; 2,40 и др., d = 3,09; 2,72; 2,06 и др., d = 3,55; 3,37; 3,27 и др., соответствующие наиболее сильным линиям указанных фаз.

Микрофотографии подтвердили высокую дисперсность прокаленных частиц, определение размеров которых ограничивается возможностями использованной аппаратуры, не позволяющей четко установить размеры частиц менее 1-5 мкм. Тем не менее, по микрофотографиям можно с большой уверенностью говорить о микронных размерах активных каталитических образований, сформировавшихся в ходе процесса гидрокрекинга мазута.

Работы над совершенствованием катализаторов в указанном направлении и увеличении разрешающей способности при определении размеров их частиц продолжаются и в ближайшем будущем будут подробно описаны в печати.

УД-II-3

РАЗРАБОТКА РОССИЙСКИХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОЙ ОСУШКИ И ОТБЕНЗИНИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Золотовский Б.П., Павленко П.П.[1], Лукьянчиков И.И.[2], Кулешова Т.А.

ООО «ВНИИГАЗ», Московская область, п. Развилка

[1]ООО «Газпром – Трансгаз Кубань», Краснодар

[2]ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават

E-mail: B_Zolotovsky@vniigaz.gazprom.ru

Транспортировка газа на большие расстояния по горной местности и по дну морей требует более глубокой очистки и осушки природного газа. Температура точки росы по воде и углеводородам C_{6+} должна быть менее -15 ^{o}C. Повышенное содержание паров воды в газе способствует гидратообразованию, а повышенное содержание углеводородов C_{6+} - увеличивает сопротивление газовых потоков и уменьшает производительность газоперерабатывающих установок.

Для одновременной осушки и отбензинивания природного газа используют адсорбционные установки, загруженные специальными адсорбентами - силикагелями, на которых одновременно адсорбируются и вода, и углеводороды.

Адсорбционные свойства силикагелей зависят от их физико-технических и структурных характеристик. Последние определяются способом и условиями приготовления.

Силикагели, производимые на ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова», характеризуются низкими адсорбционной емкостью по n-гептану и механической прочностью, а силикагели, производимые на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», соответственно, невысокими величиной удельной поверхности и прочностью.

Необходимость разработки российского адсорбента обусловлена ежегодно возрастающей потребностью ОАО «ГАЗПРОМ» в глубокой осушке и отбензинивании природного газа на новых объектах его добычи.

При разработке нового силикагелевого адсорбента были изменены: концентрация жидкого стекла, концентрация и состав кислого компонента (р-ра H_2SO_4), pH осаждения, pH промывных вод и т. д.

Показано, что изменение pH осаждения, в свою очередь, увеличивает величину удельной поверхности и динамическую адсорбционную емкость по n-гептану и снижает насыпную плотность силикагеля.

Полученная опытная партия нового адсорбента марки АССМ прошла испытания на пилотной установке ООО «ВНИИГАЗ». В таблице 1 представлены сравнительные физико-химические характеристики российских (марки КСМГ и АССМ) и зарубежного (марка KS-TrokenPerlen-H (фирма BASF)) силикагелей.

Таблица 1.

Марка силикагеля	Расход газа через установку, $м^3/ч$	Концентрация n-гептана в газе, $г/м^3$	Динамическая емкость по n-гептану при 50 атм, масс %	Величина удельной поверхности, $м^2/г$	Насыпная плотность, $г/см^3$
КСМГ	16,5	3,15	4,6	629	0,80
АССМ	19,2	2,72	9,6	645	0,75
KS-TrokenPerlen-H	18,9	2,80	8,2	720	0,69

В настоящее время опытная партия силикагеля АССМ рекомендована для опытно-промышленных испытаний на адсорбционной установке подготовки газа на КС «Краснодарская».

УД-II-4

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАНИРОВАНИЯ

Ефремов В.Н., Голосман Е.З.

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

E-mail: niapvne@niap.novomoskovsk

Катализатор метанирования используется на стадии очистки азотоводородных смесей от оксидов углерода в химической и нефтехимической промышленности. Отечественные катализаторы метанирования марки НИАП-07-01 (НКМ-1) и НИАП-07-02 (НКМ–4А) с содержанием **NiO – 33-39 %** (преимущественно 33-35 %) изготавливаются в виде таблеток размером 6х4 мм, а НИАП-07-02 выпускался также и в виде колец. Использование катализатора в виде цилиндрических таблеток предопределяет большое гидравлическое сопротивление метанаторов, что заметно влияет на общую эффективность работы, в частности, агрегата по производству синтетического аммиака большой единичной мощности. Кольцевидная форма катализатора обеспечивает существенное снижение перепада давления (приблизительно на 50 % по сравнению с катализатором в форме цилиндров того же размера) по слою катализатора, а также значительное увеличение соотношения поверхности к объему частиц катализатора. Способ приготовления термостабильного катализатора НИАП-07-02 кольцевидной формы предопределяет его высокую температуру активации и несколько худший показатель каталитической активности по сравнению с маркой НИАП-07-01. В ряде нефтехимических процессов катализатор должен активироваться при достаточно низкой температуре. Большое содержание активного компонента в катализаторах НИАП-07-01 и НИАП-07-02 определяет их высокую стоимость.

Анализ имеющихся данных по катализаторам метанирования показывает, что этот тип катализатора должен выпускаться различной геометрической формы (таблетки, кольца, экструдаты с отверстием т.д.), иметь пониженное содержание активного компонента, низкую температуру активации, высокую активность и термостабильность, большую механическую прочность. Изготовление такого катализатора должно осуществляться на одной и той же рецептуре катализаторной шихты с частичной заменой активного оксида алюминия на более дешевое алюминийсодержащее сырье.

Решение этой задачи сводится к изменению способа приготовления катализатора с нахождением его оптимальной рецептуры.

Приготовлена и исследована серия никелевых катализаторов метанирования, содержащих различное количество оксида никеля. Установлено, что в процессе приготовления катализатора в результате взаимодействия между гидроксокарбонатом никеля и активным оксидом алюминия происходит образование гидроксоалюмината никеля, являющегося предшественником активной фазы готового катализатора.

Показано, что увеличение содержания технического алюмината кальция в катализаторе способствует росту величины механической прочности. Механически прочная структура создается в процессе гидротермальной обработки и определяется количеством продуктов гидратации технического алюмината кальция, количество которого в катализаторе находится в пределах 25÷45 %. Методом ТПВ изучен процесс активации исследуемых образцов и показано, что активация является многостадийным процессом. Формирование текстуры и активной составляющей начинается с 270 ^{o}C и заканчивается при 450 ^{o}C. В зависимости от содержания активного компонента общая удельная поверхность изменяется от 40÷160 м^2/г в готовом катализаторе до 130÷210 м^2/г в активированном контакте.

Во всем интервале концентраций (25,0÷38,0) оксида никеля в катализаторе после активации при 400 ^{O}C дисперсность никеля не превышает 40 Å. После выдержки катализатора в токе восстановительной среды при 650 ^{o}C она находится в пределах 40÷70 Å, что свидетельствует об устойчивости активного компонента к рекристаллизации и высокой термостабильности катализатора в процессе эксплуатации. Обнаружено, что процесс активации, сопровождающийся выделением из гранулы катализатора газообразных продуктов в виде диоксида углерода и паров воды, приводит к незначительному изменению механической прочности.

Каталитическую активность катализатора определяли с использованием проточной установки при давлении 0,3 МПа, объемной скорости 6000 ч$^{-1}$ и начальной концентрации CO 0,7 % об. За меру активности принимали температуру достижения в очищенном газе CO не более 10 ppm. Каталитическая активность в зависимости от содержания в катализаторе активного компонента находится в пределах $T_{д.}$=160÷175 ^{o}C.

Разработанный способ приготовления катализатора позволяет существенно снизить его себестоимость за счет сокращения стадий производства, снижения содержания активного компонента и улучшения прессуемости катализаторной шихты.

УД-II-5

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Третьяков В.Ф., Матышак В.А.[1],Голосман Е.З.[2], Лермонтов А.С.

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

[1]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

[2]ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В настоящее время в связи с ужесточением экологических требований и растущим загрязнением мегаполисов особенно остро стоит проблема утилизации оксидов азота (NO_X). Основными источниками выбросов NO_X служат газовые выбросы ТЭС и промышленных предприятий, а также автотранспорт. Традиционным путем нейтрализации NO_X является их восстановление до молекулярного N_2. Одновременно, другие углеродсодержащие компоненты газовых выбросов должны быть окислены до CO_2, что накладывает дополнительные ограничения на состав и условия эксплуатации катализаторов.

Наибольшую активность в данном процессе проявляют катализаторы deNOX-очистки на основе благородных металлов. Из-за высокой стоимости их применение в автотранспорте ограничено. В связи с этим актуальной задачей становится поиск и исследование новых каталитических систем, которые по своим характеристикам не уступали бы катализаторам, содержащим драгметаллы, но были бы значительно дешевле и доступнее. В данной работе проблема очистки газовых выбросов от оксидов азота решалась с применением известных промышленных катализаторов для низкотемпературной и среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром и их механических смесей, которые ранее не использовались для данной цели. К основным преимуществам промышленных катализаторов можно отнести: существование отработанных промышленных методик приготовления, высокие эксплуатационные характеристики, наличие банка данных их свойств, возможность быстрого производства крупных партий.

При изучении селективного восстановления NOx пропаном на механической смеси промышленных катализаторов НТК-10-1 и СТК был обнаружен эффект синергизма, заключающийся в сверхаддитивном увеличении каталитической активности на

механической смеси катализаторов по сравнению с суммой активностей индивидуальных катализаторов, входящих в их состав. При исследовании механизма процесса было доказано, что на данной каталитической системе причиной синергизма является взаимодействие C_3H_8 и O_2 с образованием продукта неполного окисления на одной составляющей (СТК) бинарной механической смеси катализаторов и перенос за счет межфазной диффузии этого продукта - эффективного восстанавливающего реагента - на другую составляющую (НТК-10-1), на поверхности которой находятся активированные молекулы NO (Рис. 1).

Катализатор СТК	**Катализатор НТК-10-1**
$NO \xrightarrow{O_2} NO_3^- \xrightarrow{C_3H_8} N_2+CO_2+H_2O$ $C_3H_8 \xrightarrow{O_2} CnHmOz./C_3H_6$	$NO \xrightarrow{O_2} NO_x^- \xrightarrow{C_3H_8} N_2+CO_2+H_2O$

$$CnHmOz\,/C_3H_6\ (СТК) \xrightarrow{\text{диффузия}} CnHmOz\,/C_3H_6\ (НТК\text{-}10\text{-}1)$$

$$NO \xrightarrow{O_2} \underset{(НТК\text{-}10\text{-}1)}{NO_3^-} \xrightarrow{CnHmOz\,/C_3H_6} N_2 + CO_2 + H_2O$$

Рис. 1. Механизм $deNO_X$ пропаном на катализаторах СТК и НТК-10-1.

Таким образом, природа синергизма в данной системе заключается в газофазном переносе активированного компонента с одного катализатора на другой, что делает возможным проводить целенаправленный отбор эффективных каталитических систем на основе промышленных катализаторов для процесса селективного восстановления NO_X углеводородами в присутствии кислорода. На основании этого можно сформулировать некоторое правило формирования эффективных механических смесей катализаторов для процесса СКВ NOx пропаном в присутствии кислорода: один из катализаторов должен обеспечивать активацию оксидов азота, а другой – пропана. Для повышения эффективности механической смеси можно использовать послойную загрузку катализаторов, причем первым по ходу потока реакционной смеси должен располагаться катализатор, активирующий углеводород. Такой подход нами реализован при создании промышленного образца нейтрализатора выхлопов локальной энергетической установки мощностью 1,5 Мвт, для которой было наработано 1 $м^3$ катализатора НТК-10-1.

УД-II-6

СОЗДАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА ГТТ

Трошина В.А., Голосман Е.З., Козлова И.В., Нечуговский А.И., Ткаченко С.Н.[1], Ткаченко И.С.[2], Залозная Л.А.[2], Вейнбендер А.Я., Головков В.И., Гречишкин А.В., Шкитина В.И.

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности» (ОАО НИАП), Новомосковск

[1]ООО Научно – внедренческая фирма «ТИМИС», Москва

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

Применение озона в различных отраслях промышленности, обусловленное окислительным, дезинфицирующим и бактерицидным действиями (например, для очистки питьевой воды, сточных вод) ставит задачу разложения его остаточных количеств. Химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с НВФ «ТИМИС» (г. Москва) и ОАО «НИАП» (г. Новомосковск) для процесса разложения озона разработан цементсодержащий катализатор марки ГТТ на основе оксидов марганца, меди и никеля. Данная каталитическая система механически прочная и водостойкая, гранулы катализатора сохраняют форму при контакте с водой. Активность катализатора ГТТ в сухом газовом потоке близка к гопкалиту, но в 1,5-2 раза выше при работе во влажном. При работе с сухим газом ГТТ работает при комнатной температуре, во влажном газе интервал рабочих температур составляет 20÷120 ^{o}C. После работы во влажных агрессивных средах катализатор на 90 % восстанавливает свою активность в течение 2 – 3 часов при температуре 250÷300 ^{o}C. Технология приготовления катализатора позволяет получать гранулы различных форм и размеров: формованные и прессованные таблетки, кольца, экструдаты и т.д.

В настоящее время внедрение этих катализаторов осуществлено более чем на 50 предприятиях, организациях России, СНГ, Таиланда, Швейцарии. В связи с тем, что количество катализатора, загружаемого в единичную установку очистки от O_3 относительно невелико, ГТТ изготавливался до недавнего времени на опытных и промышленных установках ОАО НИАП небольшими партиями (от нескольких десятков или сотен кг до нескольких тонн). В связи с применением озонокаталитического способа обезвреживания отходящих газов одного из строящихся

в г. Москве автомобильных тоннелей, возникла необходимость доочистки выхлопных газов тоннеля от остаточного озона, который обладает высокой токсичностью (ПДВ-3,3 мкг/м^3). Для этих целей было предложено использовать каталитические системы на базе ГТТ, причем количество катализатора, загружаемого в очистные системы, должно составлять несколько десятков тонн. Для выпуска ГТТ в таком количестве необходимо было разработать технологию многотоннажного производства на базе существующего оборудования катализаторного производства ОАО НИАП.

В процессе выполнения работы было подобрано необходимое промышленное оборудование, отработана технология крупнотоннажного производства экструдированного катализатора ГТТ на отдельных стадиях с выдачей рекомендаций относительно оптимального технологического режима. Разработан состав раствора для формования, предложено введение различных добавок, улучшающих реологические свойства катализаторной массы, снижающих ее абразивные свойства, а также положительно влияющих на активность.

По разработанной технологии в условиях катализаторного производства ОАО НИАП наработано несколько десятков тонн экструдированного катализатора ГТТ (с диаметром гранул 5 мм) для обезвреживания выхлопных газов автомобильного тоннеля в г. Москва. Проведено комплексное физико-химическое исследование промышленных партий катализатора ГТТ на всех стадиях формирования с применением методов рентгенофазового, дериватографического анализа, ИКС, определены текстурные и прочностные характеристики, исследована активность в реакции разложения озона на лабораторной установке МГУ. Изучено влияние условий приготовления на фазовый состав, механические характеристики и активность катализаторов. Показано, что полученные промышленные партии катализатора ГТТ обладают высокой механической прочностью (1,7-2,2 кг/ммØгран. по индексу раскалывания на ноже), водостойкостью, развитой поверхностью (90-120 м^2/г), пористостью (50-60 %), имеют высокую активность в разложении озона в условиях очистки сухого и влажного газа (коэффициент разложения озона – 1,1-1,3·10^{-4}). Полученные данные позволяют предполагать, что изготовленные каталитические системы на базе ГТТ продемонстрируют высокие эксплуатационные показатели в процессе разложения озона при промышленном внедрении в очистных системах выхлопных газов автомобильного тоннеля.

Литература:

1. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 8. С. 1314-1320.

УД-II-7

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ, ПРОВЕДЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИЙ И ТЕХНИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Резниченко И.Д., Комиссаров А.В., Бочаров А.П., Целютина М.И.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

E-mail: of34@anhk.rosneft.ru

С 2004 года ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» («АЗКиОС») силами созданного центра исследований и контроля катализаторов (ЦИК) начал проводить техническое сопровождение стадий загрузки, пуска и регенерации катализаторов риформинга. Основными причинами, побудившими к принятию данного решения, стали ужесточение конкуренции с приходом на рынок иностранных катализаторов риформинга (UOP, Axens, Criterion и д.р.).

Для решения задач по техническому сопровождению катализаторов риформинга ОАО «АЗКиОС» располагает аккредитованной лабораторией и пилотными испытательными установками. Исследование свежих, регенерированных и отработанных катализаторов риформинга, на основе анализов по компонентному составу и удельной поверхности, позволяет более точно подходить к решению возникших при работе катализатора на установке проблем. Условия испытаний катализаторов на пилотных установках максимально приближены к промышленным установкам риформинга, и позволяют отрабатывать различные технологические режимы, включая моделирование внештатных ситуаций и негативного воздействия каталитических ядов.

На настоящий момент специалистами ЦИК ОАО «АЗКиОС»:

1. собраны и обобщены материалы по работе катализаторов производства ОАО «АЗКиОС», так и по работе отечественных и иностранных катализаторов риформинга на большинстве НПЗ Российской Федерации,

2. проведены две успешных (одна совместно со специалистами ОАО «НПП Нефтехим» г. Краснодар) регенерации катализатора риформинга E-801R на установке Л-35/11-1000 НПЗ «Салаватнефтеоргсинтез»,

3. оказываются услуги по техническому сопровождению работы катализатора E-801R на установке Л-35/11-1000 НПЗ «Салаватнефтеоргсинтез».

4. совместно со специалистами ЗАО «ОЛКАТ» проводится мониторинг работы катализаторов нового поколения серии РБ на установке риформинга ОАО «АНХК»

Положительная динамика развития данного направления служит основанием для продолжения работ связанных с техническим сопровождением специалистами ОАО «АЗКиОС» производимых катализаторов риформинга.

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР

Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Пашков В.В. Затолокина Е.В., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
E-mail: smolikov@ihcp1.oscsbras.ru

Более 20 лет в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН проводились фундаментальные исследования по изучению устройства катализаторов риформинга. Полученные представления о составе активной поверхности послужили основой для создания промышленных катализаторов серии ПР [1]. Уровень качества промышленных катализаторов при их производстве определяется степенью соответствия состояния и возможностей технологического оборудования разработанным научным представлениям оптимального устройства катализаторов. В стадии освоения производства новых катализаторов было выявлено несоответствие технологических схем успешному решению задач промышленного производства катализаторов риформинга. Это потребовало многолетних усилий по разработке и внедрению новых технологий производства [2]. Производство новых катализаторов было освоено в период 1992÷2007 гг. на ЗАО «Промышленные катализаторы» и ОАО «Ангарский ЗКиОС». Результатом этих работ явилось широкое внедрение полиметаллических катализаторов риформинга серии ПР на предприятиях России и Украины. Новые катализаторы марки ПР-51, ПР-71 за весь период были поставлены на 5 нефтеперерабатывающих заводов в количестве более 300 тонн. С их использованием перерабатывается около 3 млн. тонн прямогонных бензинов.

Катализаторы эксплуатируются на установках риформинга по бензиновому и по ароматическому вариантам. Длительный опыт эксплуатации катализатора марки ПР-51 показал возможность производства риформинг-бензинов с октановыми числами ИОЧ=93÷97 и длительностью рабочего цикла не менее одного года. Данные промышленной эксплуатации ПР-51 по ароматическому варианту на установке ЛГ-35-8/300Б показали длительность рабочего цикла 2 года, при этом ресурс катализатора используется примерно наполовину.

Разработка новой марки катализатора риформинга ПР-71 и его промышленное освоение на установках риформинга различной мощности на Лисичанском, Рязанском

и Саратовском НПЗ дает возможность предприятиям производить риформат с ИОЧ=96÷98 пунктов с длительностью межрегенерационного пробега до 2-х лет.

Накоплен более чем 15-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-50, ПР-51 и ПР-71. Катализаторы серии ПР продемонстрировали более высокую селективность, чем обычные катализаторы среднеевропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3 - 5 % масс. с октановым числом ИОЧ= 95÷97, повышении (на 3÷5 %) концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов.

В период 2005÷2006 гг. на Рязанском и Саратовском НПЗ при замене отработавших свой срок катализаторов риформинга на новый катализатор ПР-71 была проведена реконструкции реакторов риформинга. В ходе реконструкции реактора были оборудованы новыми устройствами радиального ввода сырья с изменением направления газосырьевого потока от центра к периферии реакторов. Получен первый промышленный опыт эксплуатации катализаторов риформинга с измененным направлением газосырьевого потока. В настоящее время катализатор риформинга ПР-71 на установке Л-35-11/300 Саратовского НПЗ эксплуатируется в реакторах с измененным направлением потока газосырьевой смеси два года без регенерации. Текущие показатели процесса дают основание предполагать, что длительность рабочего цикла составит около 3-х лет.

Интегральный эффект от замены внутренних устройств реакторов и применения в них новой марки катализатора (ПР-71) состоит в увеличении выработки высокооктановых бензинов на 3 % масс. и в снижении средних температур процесса на 7÷8 ^{o}C. При достигнутых масштабах внедрения это равносильно увеличению выработки риформинг- бензинов на 90 тыс. тонн в год.

Литература:

1. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Дуплякин В.К., Луговской А.И., Логинов С.А., Ващенко П.М. Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса. Новые разработки Института катализа // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 3.
2. Белый А.С., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Дуплякин В.К., Полункин Я.М., Шрагина Г.М., Кащеев А.Н., Минаев М.С. // Опыт промышленного производства катализаторов риформинга серий ПР и ШПР в ЗАО «Промышленные катализаторы». 2004. № 4. С. 34.

НОВЫЙ СПОСОБ ТЕСТИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Шарова Е.С., Полубоярцев Д.С., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: sharova@sibmail.com

В отличие от традиционного классического способа новый способ тестирования эксплуатационных свойств катализатора в промышленных условиях предполагает математическое моделирование изменение значений констант скоростей химических реакций с течением времени. Применение этого способа возможно для оптимизации и прогнозирования работы катализатора в течение сырьевого цикла и всего срока службы.

Следует отметить, что в практике промышленного испытания катализаторов широкое распространение получила процедура проведения жестких испытаний при загрузке новых катализаторов. Это приводит к быстрой дезактивации катализатора и, соответственно, к сокращению длительности сырьевого цикла. Вследствие этого, первый сырьевой цикл (свежий катализатор) оказывается далеко не самым лучшим, хотя катализатор имеет не поврежденную поверхность.

Одновременное действие на катализатор различных явлений дезактивации также затрудняет интерпретацию результатов. Кроме того, все известные процедуры экспрессного тестирования не могут полностью соответствовать промышленным циклам, протекающим в условиях старения, отравления и коксообразования.

Проведение испытания катализаторов в реальном масштабе времени затруднительно по следующим причинам:

1. изменение углеводородного состава сырья;

2. изменение условий эксплуатации вследствие возникающих штатных и нештатных ситуаций;

3. Лабораторные испытания не заменяют промышленных, так как накладываются гидродинамические осложнения и барьеры масштабного перехода от лабораторных условий к промышленным.

Традиционно решение задачи тестирования начинается с выбора критерия для оценки эксплуатационных свойств катализатора (Рис. 1).

УД-II-9

Критерии стабильности должны комплексно отражать дезактивацию катализатора в жестких условиях, которые достигаются увеличением температуры или нагрузки по сырью.

Рисунок 1 – Основные этапы тестирования катализаторов

Главной причиной снижения активности катализатора в «жестких» условиях является коксообразование. Согласно формализованному механизму, принятому при моделировании процесса каталитического риформинга кокс образуется из ароматических углеводородов и циклопентанов:

$$\frac{da}{dt} = K_{C_1} C_{AP} - K_{R_1} C_{C_1} + K_{C_2} C_{N_5} - K_{R_2} C_{C_2}, \qquad (1)$$

$$\text{при } t = 0 \qquad a = a_0$$

где $a = \dfrac{W}{W_0}$ – относительная активность;

t – параметр дезактивации (время или объем переработанного сырья);

K_C, K_R – константа скорости дезактивации и саморегенерации;

Константы равновесия реакций уплотнения зависит от температуры. Поэтому в промышленных условиях критерием стабильности является энергия активации реакций в уравнении (1), а косвенным отражением этой величины может быть скорость дезактивации или константа равновесия реакций коксообразования и саморегенерации.

При длительной эксплуатации катализатора не менее важным фактором является число регенераций и уровень активности в постренерационный период. В этом случае возможен анализ комплексного влияния процессов на дезактивацию катализатора.

МОНИТОРИНГ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА УСТАНОВКАХ Л-35-6/300 И Л-35-8/300 НК НПЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Выходцев А.В., Иванчина Э.Д.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: sharova@sibmail.com

Перспективное развитие каталитических процессов нефтепереработки основано на повышении эффективности процесса за счет прогнозирования, оптимизации, тестирования и выбора катализаторов, используя метод математического моделирования и, в частности, технологические моделирующие системы.

На примере работы установок риформинга Л-35-6/300 и Л-35-8/300 Новокуйбошевского НПЗ показано применение этой методики. Мониторинг работы данных установок был проведен с помощью компьютерной системы моделирования, основу которой составляет нестационарная кинетическая модель. Использование данной моделирующей системы, позволило рассчитать параметры, влияющие на степень дезактивации катализаторов, а также осуществлять обоснованный выбор и сравнительную оценку эффективности катализаторов на основе разработанной нестационарной кинетической модели процесса риформинга, учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности контакта.

Оптимальный режим эксплуатации катализатора соответствует поддержанию оптимальной активности, которая определяется условиями равновесия реакций коксообразование↔гидрирование промежуточных продуктов уплотнения. Количество кокса на катализаторе возрастает при отклонении активности от оптимальной (Рис. 1), причем, чем больше это отклонение, тем больше степень зауглероживания катализатора. Регулирование активности катализатора в течение рабочего цикла позволяет снизить коксообразование на поверхности катализатора, что, в конечном итоге приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла на 20-30% и, соответственно, к снижению себестоимости продукта. При этом определяющим образом на активность влияет углеводородный состав сырья.

Исследования влияния углеводородного состава сырья для установки Л-35-6/300 представлены в таблице 1.

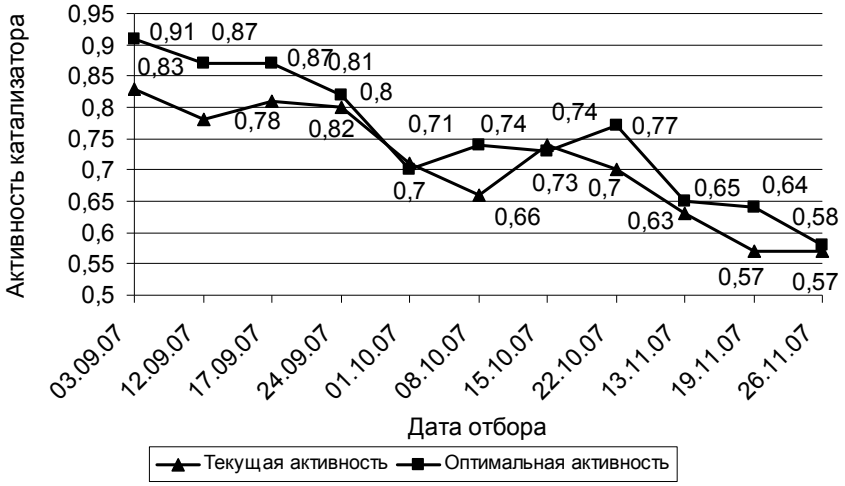


Рисунок 1 – Изменение текущей и оптимальной активности
(расчет на модели для установки Л-35-8/300)

Таблица 1

Дата отбора	22.10.2007	13.11.2007	19.11.2007	26.11.2007
Выход водорода, %	2,21	2,13	2,14	2,15
Степень изомеризации	30	24	25	26
Степень ароматизации	21,36	23,27	23,51	22,74
Кокс, %вес.	1,53	1,72	1,76	1,65
Октановое число	95,1	97,7	97,2	96,5
Выход риформата	86,94	86,24	86,17	86,54

Технологические параметры:

Активность	0,79	Расход сырья, $м^3/ч$	56
Переработанное сырье, т	13362	Кратность циркуляции, $м^3/м^3$	1021,4
Температура входа	496		

На основании выше изложенного, при расчете данных хроматографического анализа промышленных установок НК НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы «Активность» можно сделать следующие выводы:

1. На дезактивацию катализатора определяющим образом влияет отклонение текущей активности от оптимальной.

2. Текущая и оптимальная активность определяется технологическими условиями, составом сырья и числом активных центров на поверхности катализатора.

3. Уменьшение скорости дезактивации должно обеспечиваться постоянным расчетом и поддержанием оптимальной активности работающего катализатора, что возможно только с применением интеллектуальной компьютерной системы.

4. Контроль текущей активности катализатора позволяет вовремя выявить и устранить причины ее изменения и принять соответствующие меры.

Литература:

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Шашков А.Ю., Комова З.В., Данилова Л.Г., Голосман Е.З.[1]

ООО «НТЦ «АЛВИГО-М», Москва

[1]ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

E-mail: Lyudmila.Danilova@alvigo.ee

Процесс дегидрирования циклогексанола в циклогексанон одна из важных стадий производства капролактама из бензола и эффективность работы катализатора на этой стадии существенно влияет на экономические показатели производства.

В течение последних десятилетий во всех производствах капролактама в СНГ, так же как и за рубежом произошла замена так называемых высокотемпературных катализаторов дегидрирования на основе системы ZnO-CaO на низкотемпературные медьсодержащие – системы CuO-ZnO и CuO-ZnO-Cr_2O_3. Замена позволила существенно понизить температуру ведения процесса с 340 – 400 ^oC до 230 – 280 ^oC и снизить, таким образом, выход побочных продуктов при сохранении уровня активности.

Из последних разработок в этой области обращает на себя внимание катализатор фирмы BASF на основе системы CuO-SiO_2, поставляемый под маркой H3-11. Катализатор эксплуатируется на ряде отечественных производств (ОАО «ЩекиноАзот», ОАО «КемеровоАзот»). Опыт промышленной эксплуатации этого катализатора свидетельствует о том, что он работает при температурах 220 – 260 ^oC и имеет существенные преимущества в селективности (более 99 %) при достаточно высокой активности (конверсия ~ 50 %). Использование в качестве основы катализаторной системы диоксида кремния при сравнительно невысокой концентрации меди (~ 20 %), свидетельствует о принципиальной новизне этого катализатора.

ООО «НТЦ «АЛВИГО-М» разработан катализатор марки АСМ (18-22 % CuO на SiO_2) производимый ОАО «НИАП» по технологии, в основе которой взаимодействие оксида кремния в активной форме (пирогенный диоксид кремния, крупнопористый силикагель) с медью в среде её аммиачнокарбонатного раствора. Реализованная технология позволяет получать катализаторную массу, состоящую из медьсиликатных

аморфных фаз, исключает высокотемпературную обработку катализатора и обеспечивает простоту введения промотирующих компонентов.

Особенности фазового состава обуславливает достаточно высокую активность и селективность катализатора в сравнении с традиционными медьцинковыми системами. Получаемая медьсиликатоксидная катализаторная масса хорошо таблетируется в таблетки нужного размера и прочности.

Сравнительные испытания в пилотной установке опытных образцов катализатора АСМ и промышленного катализатора Н3-11 в процессе дегидрирования циклогесанола в циклогексанон свидетельствует об идентичности их каталитических и других свойств. Наработана промышленная партия, которая проходит опытно-промышленные испытания в производстве капролактама.

Катализатор и его технология потенциально перспективны для применения в промышленных процессах низкотемпературного гидрирования-дегидрирования ряда органических соединений (кетонов, альдегидов, спиртов).

УД-II-12

СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИ-α-ОЛЕФИНОВ

Цветков О.Н.

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва

E-mail: paom@rambler.ru

Проведены сравнительные исследования гидрирования ПАО со среднечисловой молекулярной массой 605 в проточном реакторе на катализаторах, содержащих различные металлы: Ni, Mo, Cr, Pt, Pd, нанесенные на окись алюминия, алюмосиликат, кизельгур при индивидуальном подборе условий активации и температурных режимов гидрирования для каждого катализатора, ориентируясь на их наиболее высокую активность. Платиново-никелевые катализаторы с носителем Al_2O_3 проявляют хорошую активность уже при температуре 230 °С и объемной скорости подачи сырья 1 $ч^{-1}$, однако при этих условиях стабильность их ограничена во времени - через 1000 ч относительное содержание непредельных начинает превышать допустимый уровень. Подъем температуры до 280 °С позволяет продлить активность катализаторов еще на 500 ч. Прослеживается зависимость активности таких катализаторов при более низких температурах от содержания в них Pt, а при более высоких - от содержания Ni. Никель-молибденовые и никель-хромовые катализаторы проявляют требуемую активность при температурах 250-280 °С, один из них оказался стабильным в течении 2500 ч. Никелевые катализаторы (Ni на Al_2O_3, Ni на кизельгуре) проявляют удовлетворительную активность при относительно невысоких скоростях подачи сырья, при этом их стабильность во времени не превышает 1000 ч. При повышении содержания Ni на Al_2O_3 стабильность катализатора увеличивается до 2 000 ч. Наиболее стабильным является палладиевый корочковый катализатор с нанесением активного элемента - Pd на внешнюю поверхность гранул Al_2O_3. При определённых условиях пропитки глубина проникновения палладия в гранулу и его концентрация на этой глубине становятся практически постоянными, а полученные катализаторы характеризуются «корочковым» распределением активного компонента. Благодаря такой структуре каталитически активные центры становятся доступными для адсорбции довольно больших молекул ПАО, прохождения реакции гидрирования и быстрого элиминирования с поверхности катализатора продуктов реакции. Активность такого типа катализаторов напрямую связана с содержанием Pd. В присутствии палладиевого корочкового катализатора гидрирование ПАО эффективно проходит при температурах 250-320 °С, парциальном давлении H_2 от 2,5 МПа, объемной скорости 0,5-1,0 $ч^{-1}$. В этих условиях срок службы катализатора составляет не менее 3500 ч.

УД-II-12

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А.[1], Данилов В.Г., Яценкова О.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: bnk@icct.ru

Традиционные технологии делигнификации древесины, используемые в настоящее время в целлюлозно-бумажной промышленности, являются малопроизводительными и наносят значительный ущерб окружающей среде вследствие применения опасных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов [1].

Применение катализаторов позволяет повысить эффективность процессов производства целлюлозы. Однако до настоящего времени только два растворимых катализатора: антрахинон и 1,4-дигидро-9,10-дигидрокси-антрацен динатриевая соль нашли промышленное применение [2]. Свойства многих растворенных катализаторов окислительно-восстановительного типа были изучены на лабораторном уровне в условиях окислительной делигнификации древесины в водной и водно-органической среде [3, 4]. Авторами установлена возможность значительной интенсификации процесса удаления лигнина из древесины смесью разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии растворимых катализаторов кислотного (H_2SO_4) и окислительно-восстановительного (Na_2MoO_4) типов [5]. В указанной среде возможно одновременное протекание различных гомолитических и гетеролитических реакций окислительной деструкции лигнина гидрокси и пероксирадикалами, образующимися при распаде пероксида водорода. Каталитическое действие растворенных катализаторов делигнификации, вероятнее всего, осуществляется посредством их связывания функциональными группами лигнина. Для мелкодисперсных частиц катализатора возможна реализация опосредованного механизма катализа, при котором активные радикалы образуются при распаде молекулы H_2O_2 на поверхности твердого катализатора, затем диффундируют через жидкую реакционную среду к частицам древесины, осуществляя, в результате, окислительную деструкцию лигнина.

Целью данного исследования являлась разработка эффективного гетерогенного катализатора получения целлюлозы из древесного сырья в среде уксусная кислота – перксид водорода.

В данной работе изучены каталитические свойства производимого в промышленном масштабе порошка TiO_2 (ГОСТ 9808-84, размер частиц около 10 мкм, фазовый состав: рутил 92 %, анатаз 8 %, поверхность БЭТ 3 $м^2/г$) в окислительной делигнификации типичных представителей сибирских пород деревьев: березы, осины, пихты.

Сведения о химическом составе и строении волокнистых продуктов окислительной делигнификации древесины были получены с использованием методов элементного и химического анализа, РФА и Фурье ИК-спектроскопии.

С целью снижения вклада диффузионных ограничений, влияние катализаторов на процесс делигнификации изучалось при высоком гидромодуле (10-15) с использованием древесных опилок (фракция 5×2×0,5 мм). Для регулирования состава и выхода волокнистых продуктов использовали методы, основанные на вариации природы и концентрации катализатора, вида древесины и условий проведения процесса делигнификации: температуры, состава реакционной среды, гидромодуля, продолжительности.

Использование в процессе делигнификации древесины вместо сернокислотного катализатора твердого катализатора окислительно-восстановительного типа – TiO_2 позволяет снизить концентрацию катализатора до 0,5 % мас.

Как следует из полученных данных, делигнифицирующая активность катализаторов TiO_2 и H_2SO_4, взятых в количестве 0,5 % мас. и 2 % мас. соответственно, является сопоставимой. При температуре 120 °С и продолжительности делигнификации 3 ч в присутствии катализатора TiO_2 получена с выходом 50,5 % целлюлоза, в которой полностью отсутствует остаточный лигнин.

Преимуществом катализатора TiO_2 по сравнению с H_2SO_4 является более высокая делигнифицирующая активность, что позволяет снизить его концентрацию в реакционной смеси. Другие технологические преимущества катализатора TiO_2 связаны с отсутствием коррозионной активности и экологического ущерба при его применении.

Литература:

1. Фенгел Д., Вегенер Г.М. Древесина: химия ультраструктура, реакции. Пер. с англ. М.: Лесная пром-сть, 1988, 512 с.
2. T. Vourinen, J. Wood Chem. and Technol. 13 (1993) 97.
3. I.A. Weinstock, R.H. Atalla, R.S. Reiner, M.A. Moen et. al., J. Mol. Catal. A:Chem. 116 (1997) 59.
4. D.V. Evtugin, N.C. Pascoal, Holzforschung 51 (1997) 338.
5. B.N Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov et. al., Catalysis Today 75 (2002) 211.

УД-II-14

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Карасева Т.В., Калинченко Ф.В., Вакуленко А.Л.[1], Бережной Л.Л.[1], Курилов А.В.[2], Селезнев С.В.[2], Серегин А.В.[3], Ковальский В.А.[3]

ООО «НПК «АЛВИГО-КС»,

[1]ЗАО «Северодонецкое объединение Азот», Северодонецк

[2]ОАО «Новомосковская акционерная компания Азот», Новомосковск

[3]Объединенная Химическая Компания «Щекиноазот», Тульская обл.

E-mail: karaseva@alvigo.lg.ua

В процессе промышленной эксплуатации поставляемых на производство катализаторов важное значение имеет постоянный мониторинг их технологических показателей. Изучение динамики дезактивации катализаторов позволяет своевременно определять отклонения от нормального технологического режима и устранять их, количественно обосновывать необходимость перегрузки, осознанно вносить изменения в режим эксплуатации для достижения оптимальных экономических показателей. Для этих целей используются математические модели агрегатов, создаваемые на основе кинетических исследований.

В докладе показаны возможности применения математического моделирования на примере работы катализатора синтеза метанола СНМ-У в агрегатах М-100 на трех промышленных предприятиях. Для обработки и расчетов как показателей работы отдельной каталитической стадии синтеза, так и в целом технологических схем используются информационно-вычислительные комплексы «САТРАПиС», «ANFEL». Применяются специальные математические процедуры для обработки и корректировки собранных данных по всему агрегату с помощью программы «АЮФА-М».

Данные компьютерные программы основаны на кинетической модели синтеза метанола Розовского А.Я. и Лин Г.И.

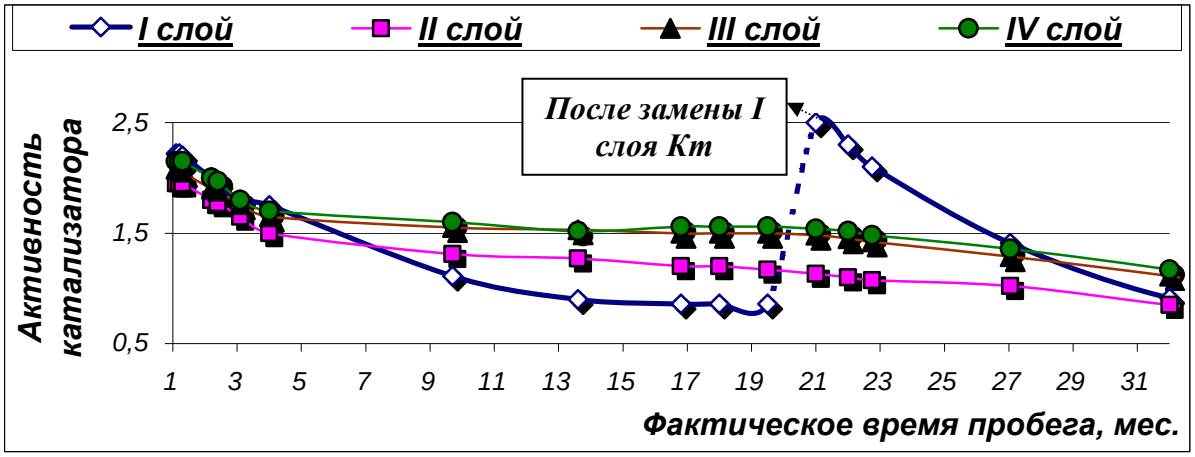
По рассчитанным термодинамическим показателям и балансам на основании объективного анализа определяется текущая активность Кт, эффективность его работы

и при необходимости рассчитываются необходимые эксплуатационные параметры для оптимизации процесса.

Типичная картина дезактивации Кт в процессе промышленной эксплуатации показана на рис. 1. В приводимом примере производилась частичная перегрузка катализатора из-за ускоренной дезактивации первого слоя по причинам технического и технологического характера.

Рисунок 1.

ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ПО СЛОЯМ В КОЛОННЕ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА.



Проведение регулярного анализа работы действующих производств с использованием компьютерных методов позволяет оперативно решать технологические задачи и практически реализовать принятые решения.

Поскольку перегрузка катализатора является достаточно длительным процессом и проводится во время планового ремонта, предприятиям необходимо заранее определять ее сроки. Имея данные по реальной дезактивации катализатора на конкретном агрегате, математическое моделирование позволяет с высокой надежностью составлять прогноз работы агрегата на период 1-2 года. При этом в процессе расчетов определяются такие важные показатели, как активность катализатора, достигаемая выработка метанола, удельный расход сырья, оптимальные температуры и потоки.

В результате постоянного мониторинга работы катализаторов накоплен большой экспериментальный материал, подтверждающий адекватность математических моделей агрегатов.

На многочисленных примерах показана возможность ведения процесса в оптимальном режиме, благодаря предварительному моделированию.

УД-II-15

ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА

Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Голосман Е.З.[1], Егоров М.А.[2], Степанов Е.Н.[2]

ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

[1]ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

[2]ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», Магнитогорск

E-mail: oipla@nikel.spb.su

Последнее время всё большее распространение в коксохимии получает очистка коксового газа по методу "*Carl Still*" [1], включающему улавливание аммиака водным раствором и каталитическое разложение аммиачных паров в восстановительной среде с получением азота и водорода, возвращаемых затем в сырой коксовый газ.

Чтобы удовлетворить жёстким условиям реализации процесса разложения (температура не ниже 1100 ^{o}C; присутствие в перерабатываемом газе паров воды и сероводорода), сильно отличающимся от условий обычной низкотемпературной диссоциации аммиака, фирмой *"BASF"* производился специальный высокотемпературный никелевый катализатор G1-11 в форме эллипсоидных гранул размерами 18-25 мм. Анализ данных эксплуатации этого катализатора в реакторах (печах) разложения аммиака цеха очистки коксового газа (ЦУ-2) коксохимического производства (КХП) ОАО «*Магнитогорский металлургический комбинат*» (ММК) разными методами приводит к неоднозначным выводам по скорости дезактивации.

Для оценки скорости дезактивации катализатора G1-11 *"BASF"* в промышленной технологии разложения коксохимического аммиака проанализированы данные его эксплуатации в ЦУ-2 КХП ММК в течение 6 лет.

Активность катализатора в промышленной технологии разложения аммиака оценивали по константе скорости процесса ***K***, которую определяли из относительного проскока аммиака: $[NH_3]/[NH_3]_0$ (где: $[NH_3]_0$ - начальная концентрация в печи) с учётом фиктивного (отнесённого ко всему объёму катализатора) времени процесса τ: $\boldsymbol{K} = -\{\ln([NH_3]/[NH_3]_0)\}/\tau$. Фактические значения константы скорости ***K*** в печах разложения аммиака Н-6101А и Н-6101В ЦУ-2 КХП ММК на катализаторах G1-11 и R2-33A показаны на рисунке. Сплошной линией показана интерполирующая

зависимость ***K***(t), построенная для катализатора G1-11 на базе 4 лет контроля печи Н-6101/А с коэффициентом корреляции, превышающим 0,9.

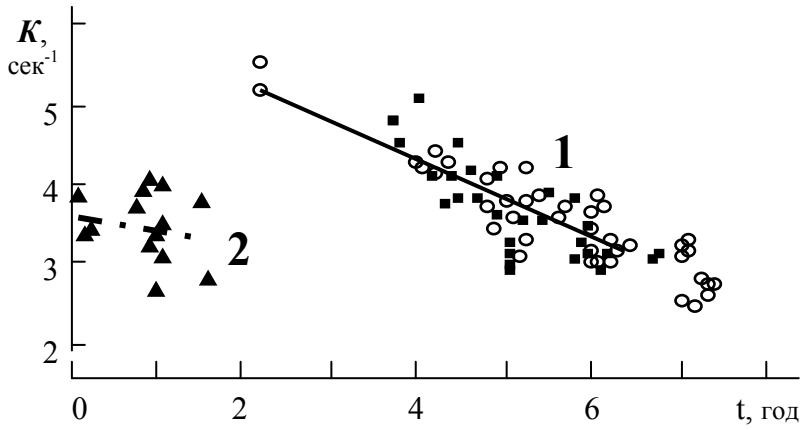


Рис. Зависимость активности катализатора от продолжительности эксплуатации t катализаторов G1-11 (1) и R2-33A (2) в печах разложения аммиака ЦУ-2 КХП ОАО «ММК»: Н-6101А (O); Н-6101В (▲■)

Как очевидно, активность катализатора за 5,5 лет (с третьего по восьмой год) эксплуатации в печи Н-6101/А снизилась практически вдвое. Близкие значения ***K*** в печи Н-6101/В позволяют объединить эти данные одной зависимостью (1), достаточно надёжно прогнозирующей степень активности катализатора G1-11 на 3-4 года вперёд. Отмечается низкая эффективность нового катализатора R2-33A (также *"BASF"*), заменившего катализатор G1-11 после 6,5 лет эксплуатации в печи Н-6101/В: в идентичных условиях активность свежего R2-33A соответствует активности G1-11, отработавшего ~6 лет, при сравнимой скорости дезактивации R2-33A (зависимость 2).

Общая потеря активности катализаторов G1-11 и R2-33A, эксплуатируемых, соответственно с 1999 и 2006 года, может вызвать в течение ближайших 2-3 лет проблемы в эксплуатации всего ЦУ-2 КХП ММК. Поскольку катализатор G1-11 в настоящее время не производится, необходима его равноценная замена в действующих печах Н-6101А/В, каковой катализатор R2-33A по активности не является.

По результатам лабораторных испытаний [2], как возможная альтернатива, определён катализатор КДА-18А, разработанный в ОАО «*Новомосковский институт азотной промышленности»*, который по активности и термостабильности в разложении коксохимического аммиака не уступает катализатору G1-11; выполнена модификация этого катализатора с гранулами газопроницаемой формы.

Для промышленного использования катализатора КДА-18 в ООО «*Институт Гипроникель*» разработана конструкция высокотемпературного каталитического реактора с пониженным газодинамическим сопротивлением, позволяющая применять мелкозернистые катализаторы в высокотемпературных каталитических процессах.

Литература:

1. Svoboda K.P., Diemer P.E.// Iron and Steel Engineer. 1990. № 12. 42
2. Сауль О.П., Платонов О.И., Голосман Е.З. и др.// Катализ в пром-сти. 2006. №2. 34.

УД-III-1

ДЕЗАКТИВАЦИЯ Н-МОРДЕНИТА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *Н*-ПЕНТАНА И ЕГО РЕГЕНЕРАЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Покусаева Я.А., Коклин А.Е., Богдан В.И., Казанский В.Б.

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

E-mail: yana_pokusaeva@inbox.ru

Уже в течение двух десятилетий сверхкритические флюиды (СКФ) широко применяются в процессах экстракции. Имеются отдельные попытки применения сверхкритических сред в катализе [1]. Цель нашей работы – исследование дезактивации катализатора изомеризации *н*-пентана в сверхкритических условиях.

Эксперименты проводили в реакторе проточного типа. В качестве катализатора использовали Н-форму морденита (Si/Al=11), полученную термическим разложением NH_4-формы морденита (AkzoNoble) при 500 °С. Изомеризацию сверхкритического *н*-пентана изучали при температуре 240–300 °С и давлении 50–130 атм. Объёмная скорость подачи пентана (*V*) составляла 6–30 $ч^{-1}$. Регенерацию дезактивированного Н-морденита проводили обработкой сверхкритическими растворителями (диоксидом углерода и этиловым спиртом) при 300 °С и 130 атм. Подробное описание лабораторной установки, методик каталитического эксперимента и сверхкритической регенерации приводится в работах [2, 3].

Сравнительное исследование изомеризации *н*-пентана в газовой фазе и в сверхкритических условиях было проведено на Н-мордените при 260 °С и V=6 $ч^{-1}$. В газовой фазе в токе гелия катализатор быстро теряет свою первоначальную активность и практически полностью дезактивируется в течение 5 часов работы (рис. 1). Дезактивация катализатора протекает в результате отложения на поверхности побочных продуктов олигомеризации/крекинга. При осуществлении реакции в сверхкритических условиях активность катализатора заметно выше и лишь незначительно снижается с течением времени. В этих условиях углеводород одновременно является и реагентом, и растворителем. Показано, что увеличение давления приводит к повышению стабильности работы катализатора в реакции изомеризации сверхкритического пентана. По всей видимости, это связано с увеличением растворяющей способности сверхкритических флюидов при повышении их плотности с ростом давления.

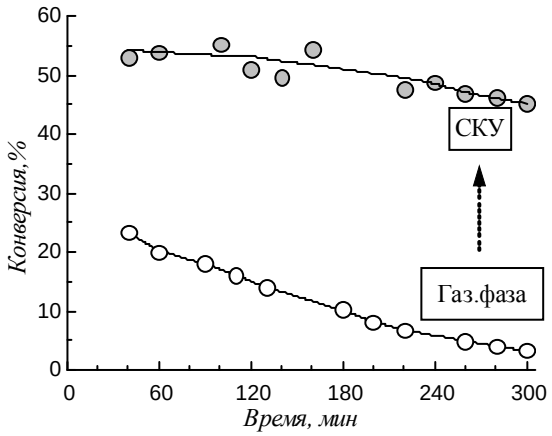


Рис. 1. Изомеризация *н*-пентана на Н-мордените в газовой фазе (260 °С, 1 атм) и в сверхкритических условиях (260 °С, 120 атм), подача пентана V= 6ч$^{-1}$.

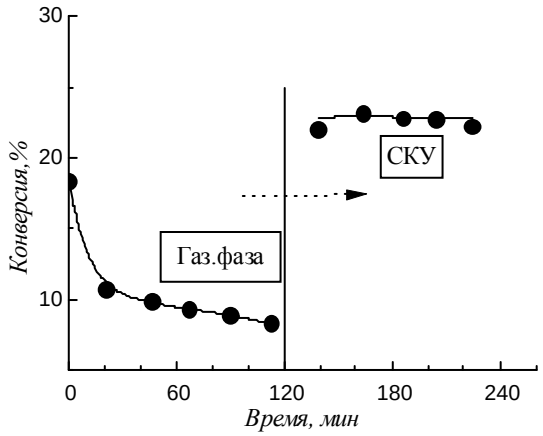


Рис. 2. Изомеризация *н*-пентана на Н-мордените (260 °С, *V*=30 ч$^{-1}$) в газовой фазе при давлении 8 атм и при переходе в сверхкритические условия (130 атм).

Обработка сверхкритическими диоксидом углерода и этиловым спиртом при 300 °С и 130 атм не приводит к восстановлению активности катализатора. По данным ТГ-ДТА общее количество продуктов уплотнения на поверхности катализатора после сверхкритической обработки не изменяется.

Была также изучена регенерация дезактивированного Н-морденита в условиях газофазной изомеризации пентана при переходе к сверхкритическим условиям протекания процесса. Восстановление активности полностью дезактивированного образца не происходит. В случае его неполной дезактивации (рис. 2), переход из газовой фазы к сверхкритическим условиям с повышением давления приводит к восстановлению первоначальной высокой активности и стабильности катализатора изомеризации.

Авторы выражают благодарность Программе фундаментальных исследований Президиума РАН П08, программе Президента РФ по ведущим научным школам (НШ-5746.2006.3) и РФФИ (грант № 07-03-00299а) за финансовую поддержку.

Литература:

1. B. Subramaniam, *Appl. Catal. A: Gen.*, **212** (2001) 199-213.
2. В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский, *Сверхкритические флюиды*, **1** (2006) 5-12.
3. В.И. Богдан, А.Е. Коклин, В.Б. Казанский, *Кинетика и катализ*, **48** (2007) 785

УД-III-2

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-БУТАНА

Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А.

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

E- mail: babenko@ catalysis.ru

Для процессов дегидрирования н-бутана и изобутана в промышленности применяют алюмохромовые катализаторы. Эти катализаторы работают периодическими циклами (дегидрирование-регенерация), подвергаясь попеременному воздействию восстановительной и окислительной сред. Такой режим работы приводит к постепенному падению активности катализатора и к уменьшению срока его службы. Дезактивированные катализаторы характеризуются более низкой удельной поверхностью и образованием раствора α-Cr_2O_3 в α-Al_2O_3. Проблема предсказания срока службы катализатора является достаточно сложной, так как длительными лабораторными экспериментами это не удается сделать. В данной работе, исходя из наблюдаемых причин дезактивации катализатора, использовали экспресс-методику предсказания срока его службы путем прокаливания при температурах более высоких (700-1000 ^{o}C), чем температура работы катализатора, последующего определения текстуры катализатора и измерения активности в процессе дегидрирования н-бутана. В качестве носителя использовали высокочистый псевдобемит (ПБЕ) марки Pural SB1 фирмы «Condea». Дегидрирование н-бутана проводили на проточной установке в интервале температур 540-590 ^{o}C и объемной скорости н-бутана 600 час$^{-1}$.

Изучено влияние на термостабильность способа приготовления катализатора, фазового состава гидроксида алюминия, текстуры носителя, наличия в катализаторе добавок и примесей других металлов. Рассмотрено два способа приготовления алюмохромового катализатора: 1) смешение раствора заданного состава, содержащего CrO_3, $NaNO_3$, и исходного ПБЕ на стадии пластификации; 2) пропитка сформованного прокаленного носителя раствором заданного состава. Выявлено, что термостабильность катализатора, полученного методом смешения выше, чем полученного пропиткой.

Исследованы образцы алюмохромового катализатора с различной текстурой. С этой целью исходный ПБЕ смешивали в различных соотношениях с порошком γ-Al_2O_3,

смесь формовали, гранулы сушили и прокаливали. Полученные образцы носителя, обладающие различной пористой структурой и удельной поверхностью, пропитывали раствором заданного состава, содержащим CrO_3 и $NaNO_3$. Показано, что пористая структура носителя оказывает существенное влияние на термостабильность катализатора. Установлено, что наиболее термостабилен образец, приготовленный с использованием ПБЕ, с добавкой 40 мас.% γ-Al_2O_3. Таким образом, очевидно, что изменение текстуры носителя приводит к изменению термостабильности и, соответственно, активности Cr_2O_3 /γ-Al_2O_3 катализатора.

Методом гидротермальной обработки исходного ПБЕ получен носитель, содержащий в основном фазу бемита. Катализатор, полученный пропиткой этого носителя, показал более низкую термостабильность и активность, по сравнению с образцом, полученным с использованием ПБЕ. При прокалке он более быстро спекался и резко терял активность.

Установлено, что введение в катализатор при пропитке, наряду с хромом и натрием, 1,0 мас.% церия повышает термостабильность алюмохромового катализатора и увеличивает его активность и селективность. Показано, что добавление в алюмохромовый катализатор в процессе пропитки 0,1 мас.% железа не приводит к изменению его термостабильности и снижению активности в процессе дегидрирования. Выявлено, что увеличение содержания ионов Cr^{6+} в пропиточных алюмохромовых катализаторах приводит к увеличению их зауглероживаемости и снижению термостабильности. Прокалка образцов при 900 – 1000 ^{o}C приводит, наряду с изменением текстуры алюмохромового катализатора, также к изменению его фазового состава (образование фазы α-Al_2O_3 и твердого раствора хрома в α-Al_2O_3), что также вызывает снижение активности и селективности катализатора.

Таким образом, можно заключить, что образцы алюмохромового катализатора, полученные методом смешения, более термостабильны, чем пропиточные образцы. Оптимальным для получения образцов термостабильного пропиточного катализатора будет носитель, полученный из ПБЕ с добавлением порошка γ-Al_2O_3. Добавление ионов Ce^{3+} улучшает термостабильность и активность алюмохромового катализатора, а примесь железа (до ~ 0,1 мас.%) практически не влияет на эти характеристики. Природа и чистота носителя оказывают заметное влияние на термостабильность и каталитические свойства алюмохромового катализатора. Полученные образцы алюмохромового катализатора показали более высокую термостабильность, чем промышленный катализатор Гудри при примерно такой же каталитической активности.

УД-III-3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Au/Al_2O_3 И Au/C В УСЛОВИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА-1,3

Пыряев П.А.[1], Мороз Б.Л.[1,2], Тихомиров Е.П.[2], Зайцева Н.А.[1], Молчанов В.В.[1], Зайковский В.И.[1,2], Бухтияров В.И.[1,2]

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

[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: pyrjaev@fir.catalysis.ru

Реакцию селективного гидрирования бутадиена-1,3 используют в промышленности для очистки бутан-бутиленовой фракции газов нефтепереработки, из которой далее получают кристаллический полибутен-1 и сополимеры бутена-1 с другими алкенами. Поскольку нанесенные Pd и Ni катализаторы, применяемые с этой целью, не лишены недостатков, создание высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования бутадиена-1,3, в том числе на основе других металлов, остается актуальной задачей. Недавно показано [1], что системы Au/Al_2O_3 и Au/C, содержащие наночастицы металлического золота, проявляют значительную каталитическую активность в гидрировании бутадиена-1,3 при ~100%-ой селективности по бутенам (с преобладанием бутена-1), однако в ходе реакции довольно быстро дезактивируются. Целью настоящей работы было изучение причин дезактивации катализаторов Au/Al_2O_3 и Au/C в условиях гидрирования бутадиена-1,3.

В качестве носителей использовали гранулированные γ-Al_2O_3 ($S_{уд}$=185 м^2/г, $V_{пор}$=0.7 м^3/г) и углеродный материал Сибунит-6 ($S_{уд}$ = 280 м^2/г, $V_{пор}$ = 0.4 м^3/г). Катализаторы 1.5% Au/Al_2O_3 и 1.4% Au/C получали адсорбцией катионов $[Au(NH_3)_4]^+$ из водного раствора на носителе с последующим восстановлением H_2 при 400 °C [2]. Гидрирование бутадиена-1,3 проводили в проточном реакторе при 180–300 °C, атмосферном давлении и объемном соотношении H_2/C_4H_6=5/1 (объемная скорость потока 3000 ч$^{-1}$). Исходные и отработанные катализаторы исследовали методами температурно-программированного окисления (ТПО) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Начальная степень превращения бутадиена-1,3 в условиях его гидрирования на катализаторах Au/Al_2O_3 и Au/C при 280 °C составляла 87 и 15%, соответственно. В обоих случаях селективность по бутенам была ~100% (содержание бутена-1 в смеси образующихся бутенов составляло 60-70 %). В течение 1-го часа после начала реакции степень превращения бутадиена-1,3 на катализаторах Au/Al_2O_3 и Au/C уменьшалась до 30 и 5 %, соответственно, без изменения селективности. Согласно данным ПЭМ, существенного увеличения среднего размера кристаллитов Au в катализаторе Au/Al_2O_3

за время его работы не происходит (<d_l> = 3.0 и 3.4 нм в исходном и отработанном катализаторе, соответственно), т.е. уменьшение дисперсности нанесенного металла вследствие спекания не может быть причиной дезактивации катализатора Au/Al_2O_3. В спектре ТПО катализатора Au/Al_2O_3 наблюдаются пики при 310 и 400 °С, которые можно отнести к окислению присутствующих на его поверхности углеродистых отложений с высоким содержанием водорода (смол), и пик при 480 °С, относящийся к окислению поверхностного углерода (кокса). Предполагается, что смолы и кокс образуются непосредственно на поверхности катализатора вследствие адсорбции бутадиена-1,3 и бутенов и последующих каталитических превращений, таких, как олигомеризация адсорбированных углеводородов, катализируемая кислыми центрами Al_2O_3, дегидрирование и конденсация олигомеров и т.д. Отложение углеродсодержащих соединений приводит к блокировке активных центров катализатора Au/Al_2O_3 и вызывает его дезактивацию. При снижении температуры гидрирования бутадиена до 180–200 °С скорость коксообразования резко уменьшается; в этих условиях катализатор работает без заметной потери активности, по крайней мере, в течение 3 час (степень превращения ~15%).

По данным ПЭМ, катализатор Au/C, в котором исходно имелись только частицы Au диаметром ≤8 нм, после испытания в условиях гидрирования бутадиена-1,3, содержит большое количество крупных частиц Au размером ≥100 нм. На снимках, полученных в условиях высокого разрешения (ВР) (рис. 1), изображения частиц Au с *d*<10 нм) покрыты изогнутыми слоистыми структурами с межплоскостным расстоянием, равным 0.34 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию в Сибуните. Наличие на изображениях этих структур, скорее всего, является следствием «наползания» углеродных слоев носителя на малые кристаллиты золота. Инкапсуляция частиц Au в углеродный носитель, обнаруженная в этой работе, наряду со спеканием этих частиц может быть причиной дезактивации катализаторов Au/C в условиях гидрирования бутадиена-1,3.

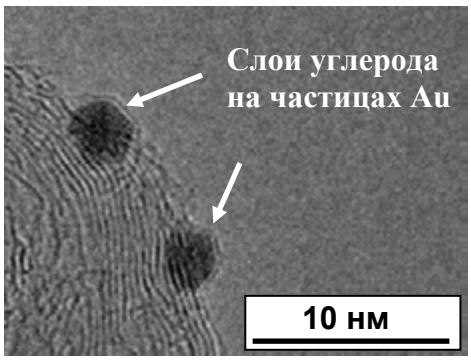


Рис. 1. ПЭМВР изображения инкапсулированных частиц Au в отработанном катализаторе Au/C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной междисциплинарной программы СО РАН (грант № 79).

Литература:

1. [1] Pyrjaev P.A., Moroz B.L., Zaitseva N.A., Molchanov V.V., Bukhtiyarov V.I. // Abstracts of the 4th EFCATS School on Catalysis “Catalyst design - from molecular to industrial level”, Sept. 20-24, 2006, Tsars Village (St. Petersburg), Russia, Novosibirsk: BIC, 2006, p. 156.
2. [2] Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Нартова А.В., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Бухтияров В.И. // Тез. докл. VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 4-9 сентября, 2008, Туапсе, в печати.

УД-III-4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ровенская С.А., Островский Н.М.[1]

ОАО «Омскнефтехимпроект», Омск

[1]Хемийска Индустрия «Хипол», Оджаци, Сербия

E-mail: bersw1@yandex.ru

С целью оптимизации и более эффективного проектирования процесса каталитической конверсии низкооктановых углеводородных фракций (газовых конденсатов, прямогонных бензиновых фракций, ШФЛУ) в высокооктановые неэтилированные бензины на цеолитсодержащих катализаторах, разработана нестационарная математическая модель процесса ароматизации бензиновых фракций на цеолитах. Модель позволяет прогнозировать работу промышленного реактора в условиях различных технологических режимов.

Полученные модели наблюдаемой кинетики основных реакций [1] и дезактивации [2], протекающие на активных центрах цеолитных катализаторов, использованы для моделирования адиабатического и трубчатого реакторов в условиях промышленного процесса. Оценка потенциального влияния технологических параметров процесса проводилась в два этапа: вначале – в изотермических условиях, а затем в адиабатическом реакторе, с учетом распределения температуры по длине слоя [3].

Основными управляющими параметрами в изотермических условиях являются температура (T) и весовая скорость подачи сырья (W). Причем, в связи с дезактивацией активных центров катализатора, необходим ступенчатый подъем температуры в ходе протекания процесса или уменьшение весовой скорости (увеличение времени контакта). Гибкость такого режима обеспечит постоянство выхода бензина при содержании в нем ароматических углеводородов примерно на одном уровне.

Так, для промышленного трубчатого реактора установки «Цеоформинг-5000», подобного используемому на Нижневартовском ГПЗ [4], зависимости, полученные для изотермических условий проведения процесса, однозначно указывают, что рекомендуемыми рабочими условиями являются:

– входная температура T_0 = 420 °С (начало цикла) - 460 °С (конец цикла)

– весовая скорость W = 2 ч$^{-1}$ (начало цикла) - 1.5 ч$^{-1}$ (конец цикла).

Оптимальный прогнозируемый режим проведения процесса «Цеоформинг-5000» представлен на рис. 1 (W = 1.6 ч$^{-1}$, P = 10 атм) и обеспечивает примерно постоянный выход бензина (около 65%) с содержанием ароматических углеводородов около 20 % масс, при длительности межрегенерационного пробега катализатора до 300 часов.

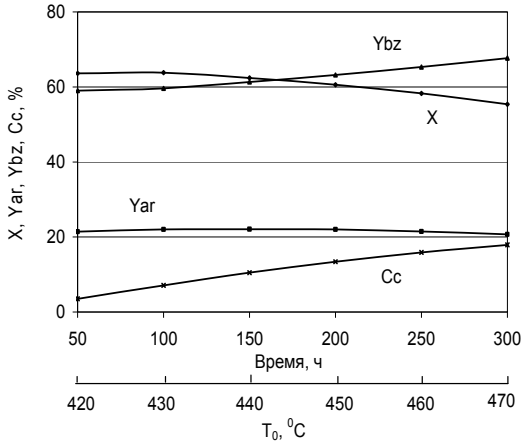


Рис 1. Оптимальные прогнозируемые показатели процесса «Цеоформинг-5000». Сырье - газовый бензин Нижневартовского ГПЗ (фр. 33-109 °С).
Y_{bz} - выход бензина;
X - степень превращения;
Y_{ar} - выход ароматических У/В;
C_c - концентрация кокса.

Выбор типа реактора для реализации процесса зависит от проектируемой мощности установки, возможностей завода по основным и вспомогательным энергоресурсам, размеров выделяемой площадки строительства, и может быть рекомендован после проведения соответствующего технико-экономического обоснования инвестиций по конкретному техническому заданию от Заказчика.

Литература:

1. Ровенская С.А., Островский Н.М. Кинетическая модель процесса превращения сырья различного состава на цеолитах в условиях «Цеоформинга» // Омский научный вестник.- 2003. № 1 (22). - С. 31-33.
2. Ostrovski N.M., Rovenskaja S.A., Echevski G.V. Aromatization of Light Naphtha Fractions on Zeolites. 2. Model of Catalyst Deactivation // Chemical Industry. - 2004.- V. 58. No. 3. - P. 104-108.
3. С.А. Ровенская, Н.М. Островский Моделирование процесса ароматизации бензиновых фракций на цеолитах в условиях дезактивирующегося катализатора// Химическая технология. - 2007. т.8. №11.- С.495-501.
4. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности. - 2003. № 2. - С. 49-60.

УД-III-5

СНИЖЕНИЕ ИСТИРАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Симонов А.Д., Языков Н.А.

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

E-mail: simonov@catalysis.ru

В процессе сжигания топлив катализатор в псевдоожиженном слое подвержен совокупному воздействию высоких температур, механических нагрузок и реакционной среды. Это приводит к его истиранию и выносу в виде пыли из реактора. Для наиболее прочных катализаторов ИК-12-72 и ИК-12-73 истирание катализатора достигает 0,3 - 0,5 % весовых в сутки, что требует постоянной догрузки катализатора в реактор в период эксплуатации. При существующей дефицитности катализатора и его высокой стоимости (до 300-400 тысяч рублей за тонну) это приводит к определенным трудностям при эксплуатации существующих промышленных установок и создании новых установок.

Рис. Влияние добавок инертного материала (1 - речной песок, 2 - зола) на каталитические и прочностные свойства катализатора ИК-12-73 при сжигании дизельного топлива

При сжигании топлив катализатор одновременно выполняет две функции - собственно катализатора и твердого теплоносителя. Выполненные исследования показали, что слой катализатора можно разбавить гранулами инертного материала, например, речного песка. При этом эффективность сжигания топлива не меняется вплоть до содержания катализатора ИК-12-73 в смеси 20-30 объемных % (рис., кривая 3). Степень же истирания катализатора уменьшается в несколько раз (рис., кривая 1). Еще более значительно степень истирания катализатора уменьшается при замене речного песка менее прочной золой (рис., кривая 2).

Таким образом, присутствие в псевдоожиженном слое инертного материала позволяет существенно увеличить срок службы катализатора и одновременно снизить в три - четыре раза затраты на катализатор.

СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Молчанов В.П., Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Валецкий П.М.[1], Цветкова И.Б.[1], Бронштейн Л.М.[2]

Тверской государственный технический университет, Тверь,
[1]Институт элементорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, Москва
[2]Университет Индианы, Блумингтон, США
E-mail: sulman@online.tver.ru

Несмотря на относительно высокую селективность, катализаторы на основе традиционных носителей обладают рядом недостатков, к которым можно отнести высокое содержание благородных металлов. Наночастицы обладают огромной площадью поверхности, что обеспечивает их высокую реакционную способность при значительно более низком содержании каталитически активной фазы [1, 2]. Однако в отсутствие подходящего носителя наночастицы агрегируют [3]. В настоящее время широкое применение в качестве стабилизаторов наночастиц металлов находят полимеры. Кроме того, в последние годы на первый план выдвинулась проблема обеспечения высокой монодисперсности наночастиц [4, 5], которая может быть решена путем использования полимера, содержащего наноразмерные структуры высокой степени монодисперсности, способные осуществлять контроль над нуклеацией и ростом частиц металла. В связи с наличием таких наноструктур, широкое применение находят жесткие сверхсшитые полимеры, обладающие большой внутренней поверхностью (выше 1000 $м^2/г$), а также способностью к набуханию в любой жидкой среде [6]. Кроме того, использование твердой полимерной фазы в качестве носителя обеспечивает большую технологичность катализаторов по сравнению с нанесенными гомогенными катализаторами.

В данной работе показана возможность использования нового класса сверхсшитых полимеров с развитой пористой поверхностью для создания активных, селективных и стабильных нанокатализаторов. В качестве полимерной матрицы был выбран сверхсшитый полистирол (СПС) типа MN-270 (Purolite Inc.). На основе полимерной матрицы СПС методом импрегнации были синтезированы катализаторы, содержащие

моно- (Pd, Pt, Ru) и биметаллические (Pd-Pt, Pd-Zn) наночастицы благородных металлов.

Каталитические свойства полученных нанокомпозитов изучались на примере реакций селективного гидрирования ацетиленовых спиртов, энантиоселективного гидрирования активированных кетонов, прямого селективного окисления моносахаридов и полного окисления фенолов.

Синтезированные нанокатализаторы были исследованы методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), рентген-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), низкотемпературной сорбции азота, рентген-флуоресцентного анализа (РФА), рентген-адсорбционной спектроскопии (РАС) и адсорбции CO и CD_3CN, сопровождаемой диффузионной отражательной ИК-Фурье спектроскопией.

Было выявлено, что новые нанокатализаторы проявляют высокую активность, селективность (до 99 % при 100 % конверсии) и стабильность при многократном повторном использовании (5 циклов). Физико-химическое исследование показало возможность формирования наночастиц металлов со средним диаметром 2-3 нм и узким распределением по размерам. Было обнаружено, что введение металла-модификатора в кластер ведет к изменению электронной плотности и поверхностной геометрии. Кинетические исследования и результаты физико-химического анализа показали возможность взаимодействия каталитически активного компонента с раствором, подложкой, модификатором и субстратом. Для всех катализаторов были предложены математические модели и гипотезы о механизмах протекания реакций.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Шестой Европейской Рамочной Программы (грант №: 506621-1) и программы NATO SfP 981438.

Литература:

1. E. Sulman, L. Bronstein, V. Matveeva, M. Sulman et al., *Nanocatalysis* (2006), 51-98
2. J.H. Fendler, Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and application; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.
3. S. Kidambi, M.L. Bruening, *Chemistry of Materials*, **17**, 301 (2005).
4. Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий, *Успехи химии*, **73**, 542 (2004).
5. S. N. Sidorov, L.M. Bronstein, V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa et al., *J. Chem. Mater.,* **11**, 3210 (1999).
6. V.A. Davankov, M.P. Tsyurupa, *Reactive Polym.*, **13**, 27 (1990).

УД-III-7

ПУТИ ЭВОЛЮЦИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО В ОТСУТСТВИЕ МОНОМЕРА

Седов И.В., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Кнерельман Е.И., Шунина И.Г., Божок В.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: isedov@icp.ac.ru

Каталитическая система на основе тетрациклопентадиенилциркония и полиметилалюмоксана проявляет высокую активность в реакциях полимеризации и сополимеризации этилена [1, 2]. При форконтакте компонентов данная система стабильна, а в процессе полимеризации наблюдается её дезактивация. В связи с этим представляется интересным изучить возможные пути дезактивации системы в присутствии и в отсутствие мономера.

Взаимодействие компонентов каталитических систем Cp_4Zr – МАО и Cp_4Zr*CpK – МАО в отсутствие мономера при температуре 60 °C, в смеси растворителей тетралин - толуол (2:1) протекает с выделением метана, скорость выделения которого существенно зависит от мольного соотношения Al/Zr и природы цирконоцена. Количество выделяющегося метана в зависимости от концентрации металлоцена изменялось в пределах 3.5 – 350 моль/моль цирконоцена, что говорит о каталитическом характере рассматриваемого процесса. В случае системы Cp_4Zr – МАО скорость выделения метана обратно пропорциональна концентрации циркония в пределах Al/Zr 50 – 3000. В случае системы Cp_4Zr*CpK – МАО скорость выделения метана нелинейно зависит от мольного соотношения реагентов и имеет максимум при Al/Zr=500.

Методом ГХ-МС найдены продукты алкилирования растворителя под действием рассмотренных каталитических систем в отсутствие мономера. Их количество увеличивается с увеличением концентрации металлоцена. Интересно отметить, что в случае $(C_5H_5)_4Zr$ количество продуктов алкилирования также значительно превышает концентрацию металлоцена (в 7.94 – 58.6 раз), в то время как при использовании комплекса $(C_5H_5)_4Zr$ с C_5H_5K суммарное количество метилтетралинов не превышает исходную концентрацию металлоцена (0.38 – 0.89 моль/моль).

УД-III-7

При анализе эволюции UV-Vis – спектров данной каталитической системы во времени было отмечено накопление продукта (I), поглощающего при λ=372 нм. По истечении некоторого времени (от 2 до 4 часов в зависимости от мольного соотношения Al/Zr в системе) концентрация продукта (I) в системе падает, что сопровождается появлением продукта (II). Увеличение мольного соотношения Al/Zr существенно влияет на скорость накопления продукта (II) и при достижении Al/Zr=1000 заметного накопления последнего не происходит в течение нескольких суток.

Таким образом, эволюция каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО может протекать по следующим направлениям:

- Разрыв металл-углеродной связи с выделением газообразного метана.

- Алкилирование ароматических растворителей под действием рассматриваемой каталитической системы с потерей металл-углеродной связи в активном центре катализатора.

В обоих случаях скорость эволюции существенно зависит от концентрации и мольного соотношения исходных компонентов каталитической системы. По данным UV-Vis спектроскопии при достижении мольного соотношения Al/Zr = 1000 существенной эволюции каталитической системы не наблюдается в течение нескольких суток.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ № 1 (коорд. акад. О.М. Нефедов)

Литература:

1. *П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин и др.* // Высокомолек. соед., Б, 2007, т. 49, № 4, с. 723
2. *П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин и др.* // Высокомолек. соед., А, 2007, т. 49, № 5, с. 771

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ W/HZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В., Ечевский Г.В.[1]

Институт химии нефти СО РАН, Томск

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

E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Исследования последних лет показали возможность прямого получения из метана ароматических углеводородов, преимущественно бензола, в присутствии цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами, среди которых наибольшее промотирующее влияние оказывает молибден [1]. В то же время, при высоких температурах проведения процесса дегидроароматизации (ДГА) метана наблюдается сублимация молибдена, что приводит к изменению состава катализатора и, соответственно, к снижению его активности. В связи с этим вольфрам, характеризующийся более высокой термической стабильностью, должен, по-видимому, обладать большим преимуществом по сравнению с молибденом в процессе конверсии метана, выступая в качестве модифицирующей добавки к цеолиту.

Под действием жестких условий процесса превращения метана и компонентов реакционной смеси катализаторы постепенно теряют свою активность. Поэтому изучение процесса дезактивации катализатора в ходе реакции, природы и количества углеродных отложений, образующихся на его поверхности, представляет не только научный, но и практический интерес с точки зрения получения высокостабильных каталитических систем для переработки природного газа в ценные жидкие продукты.

Исследуемый катализатор был приготовлен путем сухого механического смешения цеолита типа HZSM-5 с силикатным модулем 40 и наноразмерного порошка W (8,0% мас.), полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Катализатор обрабатывался метаном (степень чистоты 99,9 %) при температуре реакции 750 ^{o}C, объемной скорости подачи сырья 1000 ч$^{-1}$ и небольшом избыточном давлении.

Кислотные свойства образцов катализатора, проработавшего различное время, изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака. Кислотные характеристики существенно изменяются со временем работы катализатора – происходит снижение концентрации кислотных центров обоих типов и силы

высокотемпературных центров. Общая концентрация кислотных центров цеолитного катализатора за 420 мин работы снизилась почти в 4 раза, что вызвано блокировкой активных центров углеродными отложениями, которая приводит к практически полной дезактивации катализатора.

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности катализатора 8,0% W/HZSM-5 за различное время его работы в процессе конверсии метана, проводили с использованием дериватографа Q-1500. Для образцов, проработавших 10, 60 и 420 мин, кокс начинает удаляться соответственно при температурах 480, 460 и 440 ^{o}C. С увеличением продолжительности работы катализатора количество образующегося на нем кокса растет (таблица). Однако эта зависимость носит нелинейный характер, так, например, при увеличении времени работы катализатора (или количества пропущенного метана) в 6 раз масса кокса возрастает в 11,42 раза, а при последующим увеличении продолжительности процесса в 7 раз содержание кокса повышается лишь в 2,68 раза. Наличие низкотемпературного плеча на кривых ДТГ и ДТА указывает на то, что образующийся на катализаторе кокс неоднороден, и можно выделить, как минимум, две его формы.

Таблица. Изменение массы катализатора 8.0% W/HZSM-5 в процессе ДГА метана

Время работы, мин	Относительное количество пропущенного метана	Изменения массы, %		
		вода	кислород	кокс
10	1	– 4,83 (115°C)	+ 0,01 (440°C)	– 0,26 (540°C)
60	6	– 2,33 (125°C)	+ 0,01 (410°C)	– 2,97 (555°C)
420	42	– 2,41 (100°C)	+ 0,01 (370°C)	– 7,96 (615°C)

На начальной стадии процесса конверсии метана идет образование на поверхности катализатора слабоконденсированных коксовых отложений. Далее, по мере работы катализатора, происходит наращивание и повышение степени конденсации продуктов уплотнения, которые постепенно блокируют его активные центры, приводя к потере активности. В то же время наблюдалась невысокая температура конца выгорания кокса для дезактивированного катализатора – 680 ^{o}C, что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации. Поэтому окислительная регенерация зауглероженного катализатора не вызывает серьезных затруднений и не приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита.

Литература:

1. Xu Y., Lin L. // Applied Catalysis. A: General. 1999. V. 188. P. 53.

ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ Ru, Rh, Pt КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ CO

Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я.

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

E-mail: volnina@ips.ac.ru

Селективное окисление CO интенсивно исследуется в связи с необходимостью очистки водорода для топливных элементов. Эффективными катализаторами являются металлы платиновой группы, однако их стабильность и причины дезактивации изучены недостаточно. В настоящей работе на установках с разными по теплообмену (кварцевым и металлическим) реакторами [1, 2] исследованы Ru, Rh, Pt катализаторы, приготовленные пропиткой γ-Al_2O_3 растворами солей. Состав газа на выходе из реакторов контролировали хроматографически и ИК-анализатором (CO, CO_2). В кварцевом реакторе в слой катализатора вводили две термопары (в случае Rh третью термопару располагали над слоем).

Влияние CO на работу Rh катализатора ясно из рис. 1. После охлаждения восстановленного катализатора до 63 ^oC заменили H_2 на смесь с CO, пустив ее сначала мимо, а затем в реактор (рис. 1, 274 и 280 мин, соответственно). При пуске смеси в реактор наблюдался небольшой скачок температуры катализатора (~ 280 минута), тогда как после замены смеси с CO на смесь без CO (рис. 1, 297 минута) наблюдалось воспламенение поверхности катализатора. Соответственно, возврат к смеси с CO (326 минута) приводит к затуханию реакции, а повторный пуск смеси без CO (378 минута) опять приводит к воспламенению. Таким образом, в определенном температурном интервале CO является дезактивирующим агентом для Rh. То же относится и к Pt.

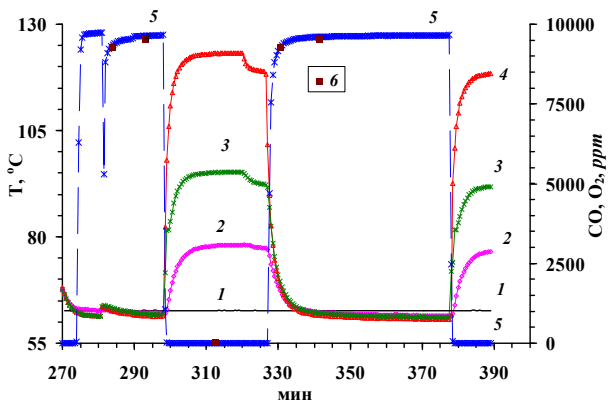


Рис.1. Селективное окисление CO (смесь состава, об.%: 0.97 O_2; 0.97 CO, 63 H_2, ост.N_2, 280 - 298, 326 - 377 мин) и окисление H_2 (смесь состава, об.%: 60 H_2, 1 O_2, ост. N_2; 298 – 326, и с 377 мин) на 1%Rh/Al_2O_3 катализаторе. *1, 2, 3, 4* - температура: печи (*1*), газа до входа в слой (*2*), на выходе из слоя (*3*), на входе в слой (*4*); *5, 6* - остаточное содержание CO (*5*) и O_2 (*6*). Расход, л/(г кат.)/ч: до 297 и с 321 мин 42, с 297 по 321 мин 46. Кварцевый (адиабатический) реактор.

УД-III-9

В отличие от Rh и Pt катализаторов, Ru катализаторы дезактивируются кислородом реакционной смеси [2]. Исследование стабильности 0.1%Ru/γAl_2O_3 катализатора в условиях селективного окисления CO в металлическом (изотермическом) реакторе показало, что (смесь, состав, об.%: 0.76 CO, 0.76 O_2, 18 CO_2, 57 H_2, 20 H_2O, ост. N_2, 138 ^oC, расход 30 л/(г кат.)/ч) в течение 27 часов наблюдалось уменьшение активности катализатора. Частичная реактивация катализатора отмечается только после восстановления водородом выше 400 ^oC. Условия благоприятные, как для окисления рутения кислородом, так и для перехода реакции в режим воспламенения могут приводить к появлению колебаний (рис. 2).

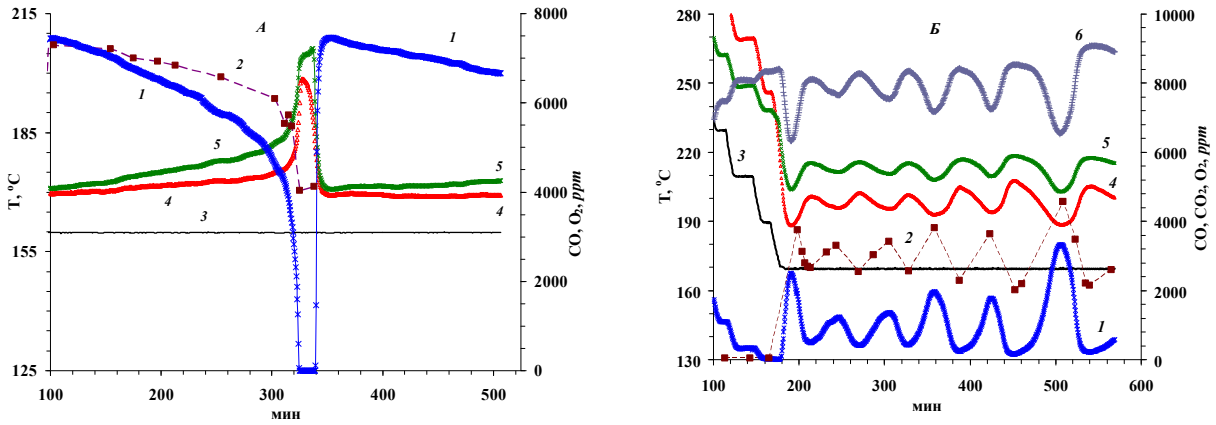


Рис. 2. Самопроизвольные колебания окисления CO на Ru/Al_2O_3. ***А*** - 1%Ru, состав газа, об. %: 0.88 CO, 0.85 O_2, ост. N_2. 80 л/(г кат.)/ч. ***Б*** - 0.04%Ru, состав газа, об. %: 0.93 CO, 0.92 O_2, 62 H_2, ост. N_2. 76 л/(г кат.)/ч. *1* – CO, *2* - O_2, *3, 4, 5* – температура печи (*3*), газа на входе (*4*), выходе (*5*) из слоя катализатора, *6* - содержание CO_2. Кварцевый реактор.

Таким образом, можно сделать вывод, что разница поведения Rh, Pt и Ru в селективном окислении CO связана с различием во взаимодействии этих металлов с CO и O_2. Для Rh и Pt в определенном температурном интервале характерна прочная адсорбция CO, приводящая к снижению активности катализатора. CO с поверхности металла может быть удален окислительной обработкой. В случае Ru дезактивирующим агентом выступает кислород и требуется восстановительная реактивация дезактивированного катализатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №06-03-32848).

Литература:

1. Розовский А.Я., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Самохин П.В. // Кинетика и катализ. 2007. 48. № 5. С. 750-760.
2. Розовский А.Я., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И. // Кинетика и катализ. 2008. 49. №1. С. 99-109.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРИ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ НА УСТАНОВКЕ

Крылов В.А., Рабинович Г.Л.[1], Тишкина О.Б.[1], Парпуц О.И.[1]

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», Пермь

[1]ОАО «ВНИИНефтехим», Санкт-Петербург

E-mail: szaozyorova@npz.perm.lukoil.com

При отказе циркуляционного компрессора вследствие аварийных отключений электроэнергии в течение нескольких минут горячее сырье поступает в реакторы риформинга без водородсодержащего газа, что приводит к частичной дезактивации катализатора, вследствие зауглероживания.

Промышленный опыт показал, что после реализации мероприятий, обеспечивающих удаление микропримесей серы из зоны риформинга (адсорбционная очистка гидрогенизата от сераорганических соединений и циркулирующего водородсодержащего газа от сероводорода) снижение активности несбалансированных алюмоплатинорениевых катализаторов после аварий происходит в значительно меньшей степени. Для изучения причин этого явления на пилотных установках была проведена серия опытов, имитирующих аварийные ситуации, связанные с отключением работы компрессоров при риформинге гидрогенизата бензиновой фракции 85-180 ^{o}C. В одном случае «аварию» имитировали при работе в бессернистой среде (содержание серы в сырье менее 0,1 мг/кг, сероводорода в циркулирующем газе менее 0,1 мг/м^3). В другом случае при работе установки в зону реакции вводили дозированное количество серы, около 0,1% от массы катализатора.

После контакта катализатора с серой активность снижалась до относительно постоянного уровня. Имитация «аварии» при работе на таком катализаторе приводила к гораздо большему снижению активности, чем после работы без контакта с серой. Эти данные согласуются с заводским опытом. Результаты термоанализа выгруженных образцов катализатора с помощью дериватографа показали, что на образце, контактировавшем с серой, доля углерода, локализованного на участках поверхности платины, существенно выше, чем на другом образце.

УД-III-11

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ И БИОМАССЫ

Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: bnk@icct.ru

Известные к настоящему времени технологии глубокой переработки твердого ископаемого и возобновляемого органического сырья, как правило, уступают по эффективности технологиям нефтепереработки и нефтехимии. Одним из направлений совершенствования процессов переработки этих альтернативных нефти органических ресурсов является применение катализаторов. Однако повышенная дезактивация катализаторов препятствует широкому промышленному использованию каталитических технологий в производстве синтетических топлив и химических продуктов из угля и биомассы.

Как и для процессов нефтепереработки, основные причины дезактивации катализаторов конверсии твердого органического сырья – это их химическое отравление и структурные изменения. Наиболее распространенный способ повышения стабильности работы катализатора – очистка исходного сырья – лишь ограниченно применим в случае переработки угля и биомассы.

В данной лекции, на основе анализа литературных источников и данных, полученных с участием автора, рассмотрены основные причины дезактивации катализаторов в различных процессах переработки ископаемых углей и растительной биомассы, а также возможные пути решения этой проблемы для конкретных каталитических технологий.

В процессах гидрогенизации угля в жидкие углеводороды катализаторы находятся в очень неблагоприятных условиях, обусловленных наличием дезактивирующих примесей в составе угля и жидких угольных продуктов, интенсивным закоксовыванием катализатора, истиранием катализатора частицами угля и зольными остатками его ожижения. Наиболее детально изучена дезактивация синтетических алюмокобальмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторов процесса Эйч-Коул, сопровождающаяся углеродистыми и металлическими отложениями на их поверхности, а также блокировкой пор асфальтенами. Для растительной биомассы роль истирания и дезактивации зольным остатком невелика, но усиливается отравление

активного компонента катализатора фенольными и другими кислородсодержащими продуктами ожижения. Катализаторы, нанесенные на твердое сырье в виде солей металлов, дезактивируются в процессе ожижения за счет взаимодействия с различными примесями и остаются в твердом остатке гидрогенизации.

Рассмотрены различные способы регенерации отработанных катализаторов процессов ожижения (выжигание углерода, химическое удаление примесей металлов, обработка в восстановленной среде и др.). Выбор оптимальных определяется исходя из причин дезактивации и способа применения катализатора. Для катализаторов, применяемых в псевдоожиженном слое, обнаружена самоочищающая способность, связанная с истиранием наиболее дезактивированного поверхностного слоя.

Процессы каталитической газификации твердого сырья осуществляются при повышенной температуре (650-750 °С), что предъявляет особые требования к применению катализаторов. Один из вариантов их применения включает пропитку сырья катализатором K_2CO_3 (процесс «Эксон»). Минеральный остаток газификации подвергается выщелачиванию с целью извлечения катализатора. Другие технологии основаны на газификации в расплавах каталитически активного материала. В процессе «Моултон Солт» используется расплав $NaHCO_3$, который играет роль катализатора и теплоносителя. Процесс регенерации катализатора включает растворение в воде, обработку CO_2 и обжиг. Наиболее экономичными считаются процессы газификации в расплаве железа (технологии «Патгаз», «Атгаз» и др.). Зольная часть и сера превращаются в шлак, который находится на поверхности расплава и непрерывно выводится из технологического цикла.

Кардинальным решением проблемы дезактивации катализаторов ожижения и газификации является применение дешевых каталитически активных природных минералов, руд и шлаков, регенерация которых экономически нецелесообразна. Приведены примеры успешного использования таких катализаторов в получении жидких и газообразных топлив из угля.

В лекции также обсуждаются пути решения проблем дезактивации и регенерации катализаторов в процессах получения целлюлозы и других ценных химических продуктов из растительной биомассы. Здесь традиционно применяются растворимые кислотные катализаторы, которые теряют активность в результате связывания с функциональными группами биомассы и с продуктами деструкции лигнина и полисахаридов. Рассмотрены примеры использования более устойчивых к такого рода дезактивации твердых катализаторов в процессах конверсии растительных полимеров и деоксигенации биожидкостей, а также разрабатываемых способов регенерации кислотно-каталитических систем.

УД-III-12

ПРИЧИНЫ ЗАКОКСОВАНИЯ РЕАКТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗО-БУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Молчанов В.В., Кашкин В.Н., Пахомов Н.А., Парахин О.Н.[1]

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

[1]ОАО «Алтайская краевая расчетная палата», Барнаул

E-mail: molchanov.nsk.su

Иногда в реакторах кипящего слоя, использующихся в процессе дегидрирования изо-бутана и изо-пентана на катализаторе ИМ-2201, происходит интенсивное закоксование, приводящее к аварийным остановкам. Изучению возможных причин закоксования посвящена данная работа.

Исследование образцов кокса, отобранных с одной из секционирующих решеток и конуса реактора Р-5, показало, что содержание кокса в образцах составляет 30-38% масс. После отжига образца кокса с конуса при 580 ^{o}C в течение 3 часов в отожженном образце были обнаружены порошок катализатора и многочисленные изолированные вкрапления размером 1-2 мм красно-коричневого цвета, легко отделяемые от катализатора. Рентгенофазовый анализ выделенных вкраплений красно-коричневого цвета показал, что они состоят, преимущественно, из фазы α-Fe_2O_3.

Рентгенофазовый анализ равновесного циркулирующего катализатора показал наличие в нем сплавов железа в металлическом состоянии. Химический анализ показал повышенное, по сравнению со свежим катализатором, содержание железа и никеля в образцах кокса после выжига углерода и в циркулирующем катализаторе. Несмотря на небольшое абсолютное содержание металлов в образцах присутствие металлических микрочастиц, содержащих железо и никель, может являться причиной интенсивного коксообразования в реакторе.

Предположение об определяющей роли металлических частиц, которые могут образовываться при абразивном износе частей реактора и регенератора, подтверждается данными электронной микроскопии высокого разрешения. На электронно-микроскопических снимках образца кокса наблюдается нановолокнистый углерод, который образуется только при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа (Fe, Ni, Co). Образуются углеродные волокна двух типов: нанонити и нанотрубки типа «бамбук».

Спектральный анализ частиц, присутствующих в коксе, показал, что они представлены частицами катализатора (спектры EDX показывают наличие Al, Si, K, Cr), частицами корунда (спектры EDX показывают наличие Al и незначительных

количеств Cr и K, кремний в этих частицах не обнаруживается) и частицами металлического железа. Последнее дает дополнительные доказательства причин образования кокса, связанных с образованием в результате абразивного износа химически активных металлических частиц.

По данным рентгенофазового анализа равновесный циркулирующий катализатор ИМ-2201, как и свежий катализатор ИМ-2201, содержит значительное количество корунда, имеющего высокую насыпную плотность (нас. плотность корунда около 2.6 г/см^3, истинная плотность ~4 г/см^3). Наличие корунда в циркулирующем катализаторе может объяснить его повышенную насыпную плотность (1,48 г/см^3).

По данным электронной микроскопии, циркулирующий катализатор, содержит значительное количество частиц, размером ~ 0.5-0.7 мм. В условиях, приближенных к таковым для зоны распределителя реактора (T= 540 ^{o}C, P=0.2 МПа), рассчитанная скорость начала псевдоожижения для таких частиц будет составлять ~ 0.25 м/с. При нагрузке по изобутану 34 т/час и диаметре реактора 6.4 м линейная скорость изобутана в зоне распределителя в рабочих условиях (T= 540 ^{o}C, P=0.2 МПа) составит ~ 0.15 м/с, т.е будет меньше скорости начала псевдоожижения крупных частиц катализатора. В соответствии с литературными данными, в условиях низких линейных скоростей газа эффективно протекает сегрегация ожижаемого материала с образованием неподвижного слоя крупных частиц в нижних частях установки. Таким образом, в условиях промышленного реактора наличие крупных частиц катализатора будет способствовать образованию застойных зон в нижней части аппарата.

Совокупность полученных данных позволяет сделать предположения о следующих возможных причинах повышенного коксообразования в реакторе дегидрирования изобутана:

1) Эрозия металла реактора и секционирующих решеток, сопровождающаяся механохимической активацией и приводящая к появлению в циркулирующем катализаторе микрочастиц металлов, являющихся активными катализаторами коксообразования. Механохимическая активация металлических частей реактора может быть следствием повышенной абразивности катализатора, обусловленной наличием частиц корунда и образования локальных струйных течений в реакторе, обусловленных геометрией внутренних устройств.

2) Образование застойных зон катализатора в реакторе (наиболее вероятно, в нижней части реактора) вследствие наличия крупных частиц ~ 0.5-0.7 мм и особенностей геометрии внутренних устройств реактора.

УД-III-13

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОКСИДНОГО ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА К-24И ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОМ РЕАКТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

Баженов Ю.П., Ильин В.М., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И.[1], Сайфуллина А.А.

ЗАО «Каучук», Стерлитамак

[1]Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: czl@kauchuk-str.ru

Большинство гетерогенных катализаторов при длительной промышленной эксплуатации теряют свою первоначальную активность. Оксидные железокалиевые катализаторы дегидрирования углеводородов в ходе эксплуатации дезактивируются и перегружаются через 1-2 года. Подробный анализ причин, вызывающих изменения свойств различных катализаторов, проведен в [1, 2].

Одной из наиболее распространенных причин дезактивации катализаторов является отравление различными примесями, содержащимися в сырье. Ранее в [3, 4] было рассмотрено влияние хлор- и сероорганических соединений на каталитические свойства оксидных железокалиевых катализаторов в дегидрировании метилбутенов. Установлено, что снижение активности катализаторов обуславливается блокировкой поверхности и изменением химического состава гранул катализатора под действием ионов хлора и серосодержащих примесей.

Однако, даже при отсутствии указанных выше примесей в сырье оксидные железокалиевые катализаторы дегидрирования углеводородов в ходе эксплуатации дезактивируются.

В [5] утверждается, что при длительной эксплуатации в промышленных реакторах оксидных железокалиевых катализаторов основной причиной дезактивации последних является снижение содержания калия, которое приводит к уменьшению способности к реокислению Fe^{2+} в Fe^{3+} в условиях каталитического процесса.

Для более глубокого понимания причин дезактивации в данной работе изучены характеристики образцов катализатора К-24И после его эксплуатации в течение 10200 ч в промышленном реакторе дегидрирования метилбутенов. Образцы были отобраны из различных точек реактора по ходу движения сырья.

В результате исследования характеристик отработанного катализатора К-24И установлено, что практически во всех случаях наблюдается разрушение его гранул. Наибольшему разрушению подвергаются верхние слои катализатора. Это объясняется тем, что они подвергаются максимальным динамическим нагрузкам. Кроме того, в верхней зоне реакция дегидрирования метилбутенов протекает с наибольшими скоростями. И, как следствие, наиболее интенсивны окислительно-восстановительные переходы в катализаторе.

Кроме разрушения гранул, наблюдается и уменьшение содержания калия в слое катализатора по ходу движения паро-сырьевого потока. Причиной уменьшении является унос калиевого промотора в виде газообразного КОН, который образуется при разложении феррита калия.

Следует отметить, что необратимая дезактивация катализатора при длительной эксплуатации в промышленных реакторах наблюдается и в том случае, когда в дезактивированных образцах катализатора концентрация калия достаточно высока (до 22 $\%_{масс}$ в пересчете на K_2CO_3).

В этом случае мы наблюдаем дезактивацию катализатора, не связанную с изменением его химического состава и процессами физического разрушения. Скорее всего, речь идет о структурных и фазовых изменениях, которые вызывают так называемое «старение» катализаторов. Поскольку основным компонентом катализаторов дегидрирования углеводородов являются оксидные соединения железа, то можно предположить, что именно его состояние ответственно за изменение активности и селективности железокалиевых катализаторов.

Литература:

1. Самахов А.А., Зайдман Н.М., Чижик М.Д., Буянов Р.А. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации // Наука. Новосибирск, 1976. С. 108.
2. Буянов Р.А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. №1. С. 157-164.
3. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З. Механизм отравления железооксидных катализаторов дегидрирования хлор-ионами / Тез. докл. шестой Российской конференции «Механизмы каталитических реакций». Москва, 2002. Т. 2. С. 71.
4. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И., Балаев А.В. Дезактивация катализатора К-24И при дегидрировании изоамиленовой фракции примесями хлор- и сераорганических соединений // Катализ в промышленности. 2003. №5. С. 34-36.
5. Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Сайфуллина А.А., Кутепов Б.И., Веклов В.А., Шестопал Л.Л. Дезактивация железокалиевых катализаторов дегидрирования метилбутенов / Тез. докл. четвертой Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов». Новосибирск, 2004. С.156-157.

УДМ-1

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Зотов Р.А., Молчанов В.В., Гойдин В.В., Мороз Э.М., Володин А.М.

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

E-mail: ruslan806a@gorodok.net

Работа посвящена изучению закономерностей образования индивидуальных и модифицированных гамма-оксидов алюминия γ-Al_2O_3 особой чистоты, полученных из алкоголятов алюминия. Анализ патентных данных и химического состава зарубежных катализаторов показывает, что при использовании именно особо чистых гамма-оксидов алюминия в качестве носителей получаются наиболее эффективные катализаторы для процессов риформинга, гидроочистки нефтяных фракций, реакции Фишера-Тропша и селективного окисления CO в водороде.

Проведено исследование гидролиза алкоголятов алюминия и модифицированных (Zr, Ti, Si) алкоголятов алюминия. Были выявлены закономерности влияния природы алкильного радикала, температуры и времени старения на формирование морфологии гидроксида алюминия. При изучении влияния условий гидролиза и старения на состав получаемых гидроксидов особое внимание уделялось получению образцов с максимальным содержанием псевдобемита, при прокаливании которого и получается нужная гамма-форма оксида алюминия. Было установлено, что увеличение длины цепи алкоксидной группы приводит к снижению содержания аморфной фазы, повышению содержания псевдобемита и совершенствованию его кристаллической структуры. Аналогичным образом влияет увеличение температуры и времени старения образцов под маточным раствором. Гидролиз в щелочной (водный раствор аммиака) и нейтральной среде позволяет получать образцы с практически 100% содержанием псевдобемита. В то же время, в образцах, полученных гидролизом в кислой среде, содержится аморфная фаза. Добавление 4-х валентных металлов (Zr, Si, Ti) приводит к лучшей окристаллизованости псевдобемита. Исследовалось влияние добавок четырехвалентных элементов на основные и кислотные центры γ-Al_2O_3. Определение концентрации кислотных и основных центров для индивидуальных и модифицированных алюмоокидных носителей проводилось методом спиновых зондов. Метод основан на образовании стабильных анион- или катион-радикалов на оксидной

поверхности. Из полученных данных были построены корреляционные зависимости между концентрацией кислотных и основных центров и активностью в модельной реакции дегидратации бутанола. Установлено, что удельная скорость в реакции дегидратации бутанола на модифицированных образцах оксида алюминия линейно снижается при увеличении концентрации основных центров и линейно возрастает при увеличении концентрации кислотных центров.

Литература:

1. Montoya, A., del Angela, P., Viveros, T. The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel Al_2O_3-TiO_2 mixed oxides// J. Mater. Chem. - 2001. - V.11. - P. 944-950.
2. Inamura, S., et al. T. Formation and hot isostatic pressing of ZrO_2 solid solution in the system ZrO_2-Al_2O_3 // J of Mater. Scinence. -1994. - V.281. - P. 4913-4917.
3. Miller, B., Ko, E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method // Catalysis Today. - 1997. - V.35. - P. 269-292.
4. Santes, V., et al. Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina-titania supported NiMo catalysts // Applied Catalysis A. – 2005. – N. 281 – P. 121–128.
5. Pat. 3640093 U.S.A. Converting metalloorganic compounds to highpurity oxide products / Leven L.; Owenstillinois, Inc. – 08.02.1972 – 7pp. (Chem. Abstr. -1972:167990).
6. Stranick, M.A., Houalla, M., Hercules, D. Spectoscopic characterization of TiO_2-Al_2O_3 and Co/Al_2O_3- TiO_2 // J. Catal. – 1987. – N. 106 . – P.362.
7. Kim, Y., Kim, C. Kim, P. and Yi, J. Effect of preparation conditions on the phase transformation of mesoporous alumina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. –N. 351. – P.550–556.

УДМ-2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ *M* НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕКСТУРЫ ГЕКСААЛЮМИНАТОВ: $Sr(La)M_xAl_{12-x}O_{19}$

Бухтиярова М.В., Иванова А.С., Литвак Г.С., Плясова Л.М.

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

E-mail: mvb@catalysis.ru

Введение

В последние годы большое развитие получили процессы каталитического окисления углеводородов взамен термического сжигания. Сжигание метана в газовых турбинах осуществляется в интервале 1000 – 1400 ^oC [1]. Среди оксидных композиций повышенной термостабильностью и высокой активностью обладают системы на основе гексаалюминатов – $Sr(La)M_xAl_{12-x}O_{19}$. Их высокая термостабильность обусловлена слоистой структурой, которая состоит из Al_2O_3-содержащего шпинельного блока, встроенного между плоскостями симметрии, в которых расположены большие катионы (Ba, Sr, La и т.д.) [2]. Поэтому представляется целесообразным выяснить влияние природы вводимых компонентов на формирование физико-химических свойств этих композиций.

Целью работы является синтез гексаалюминатов $Sr(La)M_xAl_{12-x}O_{19}$ (x = 0; 2) и изучение влияния природы щелочно-, редкоземельного и переходного элементов на структурные и текстурные свойства гексаалюминатов.

Экспериментальная часть

Образцы получали осаждением растворов азотнокислых солей алюминия и металлов (Sr, La, Mn) концентрированным водным раствором NH_4HCO_3 при pH = 7.5-8.0 и 70 ^oC с последующим “старением” при указанных условиях в течение 2 ч. Осадки, полученные после фильтрования и промывки, сушили на воздухе, затем при 110 ^oC/12 ч, после чего прокаливали в токе осушенного воздуха при 700 ^oC/4 ч. Обработку образцов при 1200 и 1100 ^oC проводили в муфельной печи в течение 4 ч.

Химический состав, структуру, текстуру гексаалюминатов изучали методами атомной абсорбционной спектроскопии, термогравиметрического дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа (РФА) и адсорбции азота.

Результаты и их обсуждение

Неизотермическая термо-программированная обработка исходных образцов до 1400 ^oC сопровождается потерей около 50 % массы. Эндоэффекты при T = 140 – 160 ^oC

обусловлены удалением физически адсорбированной воды. В случае незамещенных марганцем образцов экзоэффекты появляются после 900 ^{o}C и обусловлены кристаллизацией алюминатов $SrAl_2O_4$ и $LaAlO_3$. Для замещенных гексаалюминатов при T = 260 – 950 ^{o}C наблюдаются эндоэффекты, наличие которых может быть связано с разложением карбонатов. Согласно данным [2], кристаллизация замещенных и незамещенных гексаалюминатов начинается при 1100 и 1200 ^{o}C, что согласуется с РФА.

По данным РФА рассматриваемые образцы, прокаленные при 700 ^{o}C, являются рентгеноаморфными. В случае образца $SrAl_{12}O_{19}$ повышение температуры обработки до 1200 ^{o}C способствует формированию однофазного гексаалюмината; в образце $LaAl_{11}O_{18}$, помимо указанной фазы, присутствует фаза перовскита. Следовательно, замена щелочноземельного на редкоземельный элемент в структуре гексаалюмината замедляет кристаллизацию последнего. В случае замещенных образцов, которые являются многофазными, фаза гексаалюмината формируется после прокаливания при 1100 ^{o}C. Таким образом, введение марганца способствует смещению температуры кристаллизации гексаалюмината в низкотемпературную область.

Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) рассматриваемых гексаалюминатов определяется природой и соотношением их компонентов, а также температурой обработки. $S_{уд.}$ высушенных образцов изменяется в пределах 66 ÷ 112 м^2/г. Повышение температуры обработки образцов приводит к снижению $S_{уд}$ независимо от их природы. Среди рассмотренных образцов повышенной термостабильностью характеризуются $LaAl_{11}O_{18}$ и $SrMn_2Al_{11}O_{19}$, при этом термостабильность замещенного гексаалюмината выше, чем незамещенного. Таким образом, введение марганца позволяет получать более дисперсные и термостабильные гексаалюминаты.

Термическая обработка гексаалюминатов сопровождается также изменением их пористой структуры. Образец $SrAl_{12}O_{19}$, прокаленный при 700 ^{o}C, характеризуется бимодальным распределением пор по размерам, средний диаметр пор составляет 300 Å; после обработки при 1000 ^{o}C формируется практически мономезопористый гексаалюминат, средний диаметр пор которого равен 290 Å. Прокаливание образца при 1200 ^{o}C приводит к изменению характера распределения пор по размерам от мономезопористого на полидисперсный. Происходящие изменения текстуры обусловлены как кристаллизацией гексаалюмината, так и одновременно протекающим объемным процессом спекания.

Литература:

1. Junwei Wang, Zhijian Tian, Jinguang Xu, Yunpeng Xu, Zhusheng Xu, Liwu Lin // Catal. Today 83 (2003) 213.
2. G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti // Appl. Catal. B 35 (2001) 137.

УДМ-3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Калинина В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Ранее было установлено, что в катализаторах риформинга носитель играет очень важную роль, т.к. формирование активной фазы катализатора происходит в результате реализации эффектов сильного взаимодействия металл – поверхностные дефекты оксида алюминия [1]. Было найдено, что данными эффектами можно управлять путем целенаправленного синтеза поверхностных дефектов кристаллической структуры Al_2O_3.

Целью данного исследования являлась разработка приемов синтеза высокодефектного γ-оксида алюминия с заданными физико-химическими характеристиками как носителя эффективных катализаторов риформинга.

Дефекты представляют собой анионные вакансии и координационно-ненасыщенные ионы алюминия Al^{3+} (кислотные центры Льюиса), образующиеся в результате прокаливания гидроксида алюминия при повышенных температурах [2].

О степени дефектности носителей судили по величине пикнометрической (истинной) плотности, измеряемой гелиевым пикнометром, а также поверхностной концентрации жестких центров Льюиса Al^{3+}, измеряемой по ИК-интенсивности поглощения адсорбированного CO.

Одним из эффективных способов воздействия на параметры структуры является введение в массу гидроксида алюминия органических кислот с образованием основных солей алюминия на поверхности первичных частиц Al_2O_3, термическое разложение которых приводит к возникновению дефектов.

В докладе приведены результаты исследований влияния природы органических кислот-пластификаторов гидроксида алюминия (уксусная, щавелевая, лимонная) на фазовый состав и пористые характеристики γ-Al_2O_3.

Были разработаны приемы увеличения дефектности оксида алюминия, обеспечивающие уменьшение пикнометрической плотности Al_2O_3 с 3.3 до 3.1 г/см^3, а

также существенное увеличение интенсивности частоты поглощения адсорбированного CO (2190 $см^{-1}$) до трех раз.

Проведено изучение формирования платинусодержащих активных центров в процессе нанесения предшественника активного компонента (H_2PtCl_6) на полученные оксиды, а также исследование восстановления платиновых комплексов водородом методами термопрограммированного восстановления и десорбции H_2, хемосорбции O_2, O_2-H_2-титрования. Обнаружено, что при закреплении предшественника активного компонента на носителях с пониженной плотностью температурная область восстановления предшественника активного компонента смещается от 150÷200 ^oC до 400÷460 ^oC. Причем при 150÷200 ^oC образуется дисперсная металлическая платина (Pt^0), а при 400÷460 ^oC - ионные формы платины (малолигандные кластеры Pt^σ) в результате реализации эффектов сильного взаимодействия платина-носитель.

Найдено, что расход водорода на восстановление Pt^σ-комплексов близко соответствует химическим превращениям $PtCl_6^{2-} \rightarrow Pt^\sigma Cl_{2,5}$. Показано, что в процессе термодесорбции водород десорбируется с Pt^0 в диапазоне температур 150÷350 ^oC, а с Pt^σ полностью не удаляется при T > 500 ^oC. Полученные закономерности логично согласуются с ранее полученными данными различий каталитических свойств Pt^0- и Pt^σ-центров в катализаторах риформинга-биформинга [3]. В результате существенных различий прочностей связи платины с водородом превращения углеводородов на Pt^σ смещаются в высокотемпературную область по сравнению с Pt^0, протекают с более высокой энергией активации преимущественно в направлении C_6-дегидроциклизации алканов.

Полученные данные были использованы при разработке технологии производства промышленных партий носителей для катализаторов серии ПР-71 в ЗАО «Промышленные катализаторы» ТНК-ВР в г. Рязани.

Литература:

1. Belyi A.S. // III International Conference “Catalysis: Fundamentals and application” dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov. July 4-8, 2007. Abstracts. Nobosibirsk. 2007 p. 121-122.
2. Лыгин В.И. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1469.
3. Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 728.

УДМ-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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

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

E-mail: voropaev.nsu@gmail.com

Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) с полимерным протонопроводящим электролитом рассматриваются как альтернатива существующим источникам энергии. Важной составляющей таких ТЭ являются Pt-электрокатализаторы с высоким, до 60 вес.%, содержанием благородного металла и развитой удельной поверхностью активного компонента. Последнее достигается за счет его диспергирования на поверхности углеродных носителей (УН). Большинство известных методик приготовления дисперсных катализаторов с высоким содержанием платины представляются нетехнологичными, поскольку требуют использования дефицитных реагентов, органических растворителей или высокоразбавленных водных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования активного компонента Pt-содержащих катализаторов при гидролитическом осаждении платины на поверхность УН с целью создания эффективной методики приготовления катализаторов с содержанием металла 10-60 вес.%.

С использованием традиционных жидкофазных восстановителей ($C_2H_4(OH)_2$, HCOH, NaOOCH, N_2H_4) и щелочных агентов (Na_2CO_3, NaOH) методом осаждения платины из H_2PtCl_6 на поверхность угля синтезирована представительная серия катализаторов Pt/C. Оказалось, что, при прочих равных условиях, более высокой дисперсностью частиц платины обладают катализаторы, приготовленные с использованием NaOOCH в качестве восстановителя и Na_2CO_3 в качестве щелочного агента. Оптимизированы основные параметры процесса синтеза Pt/C, а именно: температура осаждения, электролитный состав раствора H_2PtCl_6, способ осуществления его контакта с суспензией УН и соотношение H_2PtCl_6/ Na_2CO_3/ NaOOCH.

Изучена зависимость дисперсности катализаторов, приготовленных в «оптимальных» условиях, от поверхностной концентрации нанесённой Pt, кристаллической структуры и текстурных свойств УН. Показано, что в случае химически немодифицированных углей зависимость дисперсности активного компонента от его поверхностной концентрации может быть представлена универсальной кривой независимо от природы УН, его текстурных свойств и кристаллической структуры (рис. 1).

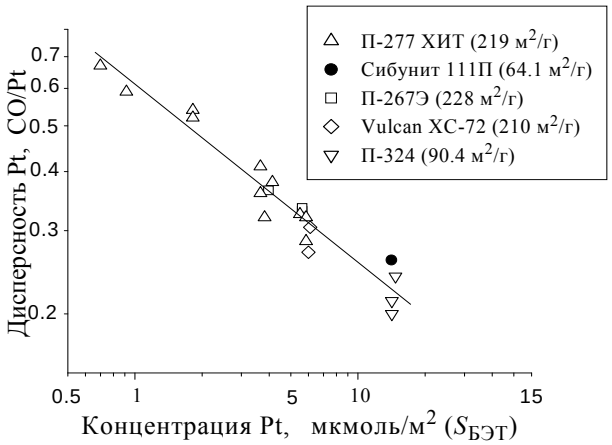


Рис. 1. Логарифмическая анаморфоза зависимости дисперсности катализаторов Pt/C от поверхностной концентрации платины, нанесённой на различные сажи и Сибунит.

Исследовано влияние различных примесей на поверхности УН на дисперсность Pt- катализаторов. Найдено, что введение посторонних электролитов ($KClO_4$, NaCl, $NaNO_3$) в раствор H_2PtCl_6 или наличие естественых микропримесей на УН (Fe, S) приводит к снижению дисперсности Pt.

На основании полученных данных предложен возможный механизм формирования катализаторов Pt/C, заключающийся в образовании зародышей Pt^0 на поверхности УН при адсорбции H_2PtCl_6 и последующем их росте при осаждении ионов платины из раствора при действии щёлочи и восстановителя.

Исследована активность полученных катализаторов в составе катода в низкотемпературных ТЭ с протонопроводящим электролитом. Показано, что удельная активность платины, нанесённой на УН семейства Сибунит с $S_{БЭТ}$= 292 м²/г, выше активности платины, нанесённой на сажу Vulcan XC-72, в 4 раза в кислороде и в 6 раз – на воздухе (рис. 2). Обнаруженный эффект объяснён различиями в пористой структуре этих УН и гидрофобно-гидрофильными свойствами их поверхности.

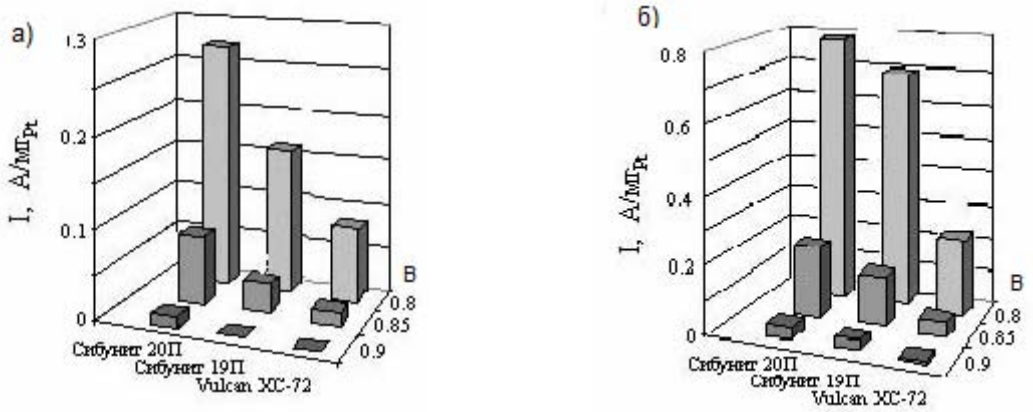


Рис. 2. Удельная активность Pt в катодных катализаторах на основе различных УН в зависимости от напряжения на водородно-воздушном (а) и водородно-кислородном (б) ТЭ. Для приготовления анода использован коммерческий образец 40%Pt/C (E-TEK).

Авторы выражают благодарность Г. Кайзеру за проведение тестирования катализаторов в ячейке низкотемпературного ТЭ с протонопроводящим электролитом. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта EU-FP6 "International Partnership for a Hydrogen Economy for GENeration of New Ionomer membranEs (IPHE-GENIE)."

УДМ-5

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф., Дзидзигури Э.Л.[1], Сидорова Е.Н.[1]

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

[1]Московский государственный институт стали и сплавов, Москва

E-mail: efimov@ips.ac.ru

В данной работе показана возможность внедрения частиц каталитически активных металлов в углеродную матрицу уже на стадии формирования нанокомпозитного катализатора, а также регулируемого получения сплавов каталитически активных металлов платиновой группы. Размеры металлических наночастиц зависят от условий получения катализатора. Углерод-углеродные композиты, содержащие углеродные компоненты различной природы исследованы как перспективные носители платиновых металлов для эффективного дегидрирования углеводородов.

Закрепление каталитически активных металлов на углеродном носителе осуществляли в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и солей Pt и Ru. Трехкомпонентные прекурсоры готовили путем совместного растворения в ДМФА ПАН и солей двух каталитически активных металлов $PtCl_4$ и $RuCl_3$. Суммарная концентрация металлов была 1.0; 2.5; 5.0; 10.0 и 30.0 % мас. Соотношение металлов Pt : Ru составляло 9:1. При приготовлении прекурсоров, содержащих МНТ, уголь СКТ-6А или наноалмазов, вводили дополнительную стадию ультразвукового диспергирования углеродных порошков в растворе смеси ПАН и солей металлов в течение 1 часа. Содержание металлов рассчитывали по отношению к суммарному содержанию углерода в системе. Приготовленные растворы помещали в стальные кюветы и подвергали ИК-отжигу в лабораторной установке ИК-пиролиза.

В настоящей работе в качестве углеродных носителей использованы ИК-пиролизованный полиакрилонитрил (ИК-ПАН) с графитоподобной структурой и углерод-углеродные композиты на основе ИК-ПАН и многостенных углеродных нанотрубок (МНТ), очищенного тонкодиспергированного угля СКТ-6А или

наноалмазов (НА). Задача состояла в получении биметаллического наноструктурированного катализатора на основе Pt и Ru.

Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа установлено, что при ИК-пиролизе с интенсивностью, соответствующей нагреву образца выше 700 °С, биметаллические Pt-Ru наночастицы существуют в виде сплава или интерметаллида $Pt_{13}Ru_{27}$.

Размеры наночастиц металла определены по результатам исследования нанокомпозитов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Во всем интервале температур пиролиза размеры наночастиц находятся в пределах $1<d<16$ нм. При этом средний диаметр наночастиц d=6—8 нм.

Таким образом, разработанный метод позволяет вводить каталитически активные металлы в структуру углеродной матрицы непосредственно в процессе ее формирования, обеспечивая достаточную концентрацию и тонко дисперсное распределение активных каталитических центров, представляющих собой сплавы платиновых металлов.

Полученные описанным выше способом металл-углеродные нанокомпозиты испытаны в качестве гетерогенных катализаторов дегидрирования углеводородов. Носителями наночастиц каталитически активных металлов являются нанокристаллический ИК-ПАН, нанокомпозит на основе ИК-ПАН и МНТ, нанокомпозит на основе ИК-ПАН и мелкодисперсного угля СКТ-6А, нанокомпозит на основе ИК-ПАН и наноалмазов.

По величине удельной поверхности изученные катализаторы образуют ряд: ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru > ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru > ИК-ПАН/Pt-Ru (640 $м^2$, 40 $м^2$, 15 $м^2$, соответственно, на 1 г).

Наибольшую каталитическую активность проявили катализаторы ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru. Селективность реакции по бензолу составила 100% в интервале 220—520 °С. На катализаторе ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru(2.8%) удалось добиться полной конверсии циклогексана при T>450 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00309) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН №8.

УДМ-6

ОКСИДНЫЕ ХРОМКОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО

Барбашова П.С., Дерлюкова Л.Е., Ануфриева Т.А., Добровольский Ю.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: barbashova@list.ru

Методом пропитки γ-Al_2O_3 водными растворами солей Cr и Co были синтезированы новые оксидные катализаторы [1] окисления CO. Процесс приготовления был оптимизирован путем варьирования условий синтеза, под которыми подразумевается природа солей-предшественников, порядок нанесения активных компонентов, количество стадий термообработки, их продолжительность и температура. В качестве предшественников активных компонентов в разных сочетаниях друг с другом были использованы нитраты Co и Cr, ацетаты Co и Cr, а также бихромат аммония.

Процесс формирования активных центров катализатора был изучен совмещенным методом ТГ/ДСК – МС, морфология и состояние поверхности готовых катализаторов были проанализированы с помощью спектроскопических методов, а также методов РФА и электронной микроскопии. Показано, что активная каталитическая фаза присутствует на поверхности носителя в виде наночастиц. Исследование каталитической активности проводили проточным методом на установке, состоящей из системы подачи газов и трубчатой печи, в которую помещали реактор с образцом. После достижения заданной температуры в реактор подавалась реакционная смесь со скоростью 60 мл/мин. Анализ выходящих газов проводился на хроматографе "Хроматек Кристалл 5000.1".

В результате были получены каталитические системы, не уступающие по активности традиционным кобальтоксидным катализаторам и не теряющие своей активности в течение 40-45 часов работы.

По увеличению степени влияния на каталитические свойства исследованные параметры синтеза располагаются в ряду: природа солей-предшественников>условия термообработки>порядок нанесения компонентов.

Литература:

1. Modified chromia-oxide catalysts of non-oxidative dehydrogenation of propane / Barbashova P.S., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Dobrovolsky Yu.A // III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application”, July 4-8 2007, Abstracts V.1, p.226-227.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОРМОВАНИЯ ПАСТЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

Дементьева Е.В., Ламберов А.А., Шатохина Е.В.

Казанский государственный университет, Казань
E-mail: DEVDSA@rambler.ru

Процесс дегидрирования метилбутенов в изопрен проводят в присутствии железооксидных катализаторов, которые в промышленных условиях эксплуатируются в реакторах большой единичной мощности с объемом загрузки до 60 тонн. Поэтому одной из важнейших характеристик является механическая прочность катализатора, которая, как известно, определяется химическим составом и пористой структурой. Последняя в свою очередь зависит от давления формования катализаторной пасты, которое трудно определить в условиях промышленного производства на отечественных экструдерах.

Целью данного исследования является определение влияния давления формования на пористую структуру и механическую прочность железооксидных катализаторов; выявление косвенного критерия, позволяющего оценить величину давления формования на промышленных экструдерах и обосновать его оптимальные значения, а также проверка достоверности полученных результатов в условиях промышленной технологии.

Установлено, что исчезновение пор в области > 3,5 мкм при давлениях формования > 200 МПа приводит к получению высокопрочных катализаторов. Однако, при высоких давлениях формования > 250 МПа образуются поры в области 5 – 15 нм, вызывающие стерические затруднения реагирующих молекул, при этом реакция протекает в диффузионной области. Для контроля давления формования катализатора на промышленных экструдерах предложено использовать значения плотности экструдатов. Оптимальные значения плотности (для данного состава катализаторной пасты) находятся в области 2.40 – 2.46 г/см^3, что обеспечивает высокие физико-механические свойства катализаторов и протекания реакции в кинетической области.

Полученные результаты проверены при формовании пасты на промышленных экструдерах различного типа, показали высокую степень достоверности и позволили сделать оптимальный выбор формовочного оборудования и условий формования катализатора.

УДМ-8

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА ДЛЯ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Елумеева К.В., Тимофеева М.Н., Гогина Л.В., Коваленко О.Н.

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

E-mail: yellowmeeva@mail.ru

Катализаторы на основе производных фталоцианина кобальта являются перспективными системами для тонкой очистки газов, нефтепродуктов и жидких стоков от сульфидсодержащих примесей благодаря их высокой активности и стабильности к действию реакционной среды.

Целью настоящей работы является конструирование гетерогенных катализаторов на основе тетрасульфофталоцианина кобальта ($CoPc(SO_3Na)_4$) – одного из наиболее активных катализаторов жидкофазного окисления сероводорода кислородом в нетоксичные серосодержащие продукты.

В качестве носителей были использованы слоистые алюмосиликаты со структурой монтмориллонита и алюмоуглеродные материалы, представляющие собой аморфный графитоподобный углерод, нанесенный на γ-Al_2O_3. $CoPc(SO_3Na)_4$ наносили методом адсорбции из водных растворов при температуре 20 ^oC. Каталитическая активность полученных систем была тестирована в реакции окисления кислородом сульфида натрия в водном растворе. Химический и фазовый состав, удельная поверхность и пористая структура носителей и полученных катализаторов были охарактеризованы методами РФА, ИК- и DR-UV-vis-спектроскопии, адсорбции-десорбции азота и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Характерным и наиболее важным свойством слоистых алюмосиликатов является их способность изменять межплоскостное расстояние в зависимости от размера обменного катиона и количества интеркалированной воды. Было найдено, что адсорбция $CoPc(SO_3Na)_4$ на поверхность монтмориллонита в Na-, Ca-формах с межслоевым пространством ~ 14Å полностью обратима. Фиксация монтмориллонита олигомерными гидроксокатионами $[Al_{12}XO_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (X – Al, Ti, Zr) приводит к увеличению межслоевого пространства до ~ 20Å, что сопоставимо с размером молекулы $CoPc(SO_3Na)_4$. Характер адсорбции $CoPc(SO_3Na)_4$ принципиально отличается от адсорбции на нефиксированном монтмориллоните. На изотерме адсорбции появляется два плато, первое из которых соответствует области необратимой адсорбции $CoPc(SO_3Na)_4$ (0.4-0.7мг/г) вследствие капсулирования молекул

$CoPc(SO_3Na)_4$ в межслоевом пространстве алюмоситикатного носителя. На основании анализа DR-UV-vis-спектров и данных по активности нанесенного и гомогенного $CoPc(SO_3Na)_4$ в реакции окисления 0.05M Na_2S кислородом при pH≈7 было установлено, что $CoPc(SO_3Na)_4$, который прочно закреплен на поверхности носителя, находится в мономерной форме. Прочное закрепление $CoPc(SO_3Na)_4$ не приводит к снижению его активности: $CoPc(SO_3Na)_4$, закрепленный в мономерной форме на носителе, и находящийся в растворе в виде мономеров, имеют одинаковую активность.

При исследовании адсорбции $CoPc(SO_3Na)_4$ на алюмоуглеродных носителях было найдено, что модифицирование поверхности γ-Al_2O_3 углеродом приводит к значительному увеличению количества необратимо адсорбированного $CoPc(SO_3Na)_4$ (9 мг/г). Установлено, что количество адсорбированного $CoPc(SO_3Na)_4$ возрастает при увеличении степени восстановления поверхности углерода и температуры адсорбции в интервале 15÷40 ^oC. То есть, чем более гидрофобна поверхность носителя, тем выше величина адсорбции. В зависимости от концентрации необратимо адсорбированный $CoPc(SO_3Na)_4$ закрепляется в мономерной либо димерной формах.

Установлено, что полученные каталитические системы проявляют высокую активность в реакции жидкофазного окисления Na_2S кислородом в более широком интервале pH (7÷14) и концентраций Na_2S (до 1.3 M) в сравнении с гомогенным $CoPc(SO_3Na)_4$ (pH=7÷10, до C_{Na2S}=0.1 M), а также эффективно окисляют сероводород, растворенный в неполярном органическом растворителе.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что возможно прочное закрепление $CoPc(SO_3Na)_4$ на носителе с сохранением реакционной способности центрального атома кобальта (II). Варьируя состав, текстурные и кислотно-основные свойства носителя можно регулировать степень ассоциации молекул $CoPc(SO_3Na)_4$, а также обеспечить высокую скорость окисления сульфида в более широком интервале pH и концентраций реагента.

Полученные каталитические системы сочетают в себе достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов, обеспечивая практически полное окисление сульфидов в «мягких» условиях с высокой скоростью, легкое извлечение из реакционной среды, а также устранение вторичного загрязнение сточных вод тяжелыми металлами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 07-03-90100-а).

УДМ-9

СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ, УСТОЙЧИВЫХ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Воронцова О.А., Лебедева О.А.

Белгородский государственный университет, Белгород

E-mail: vorontsova@bsu.edu.ru

Слоистые двойные гидроксиды – природные или синтетические материалы, состоящие из положительно заряженных бруситоподобных слоев и анионов в межслоевом пространстве. Иногда эти материалы называют анионными глинами. В последние десятилетия данный класс материалов вызывает повышенный интерес исследователей в связи с широкими возможностями его использования: в качестве катализаторов и их прекурсоров.

Настоящая работа посвящена синтезу железосодержащих гидроталькитоподобных гидроксидов. Представляло интерес оценить возможность участия катионов, входящих в кристаллическую решетку слоистых гидроксидов, в окислительно-восстановительных процессах, а также устойчивость кристаллической слоистой структуры в таких условиях.

Железосодержащие слоистые гидроксиды с общей формулой $Mg_{(1-x)}Fe_yAl_{(x-y)}(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ были осаждены из растворов соответствующих солей – нитратов или хлоридов. Все образцы были термостатированы при 80 ºС, тщательно отмыты от солей натрия и высушены Для идентификации слоистых гидроксидов применяли рентгенофазовый анализ. По данным рентгенограмм были рассчитаны параметры кристаллических решеток.

Для оценки устойчивости в окислительно-восстановительных средах образцы слоистых гидроксидов помещали в концентрированный раствор пероксида водорода на 12 часов, а затем промывали и сушили. Наблюдалось разрушение слоистой кристаллической структуры железосодержащих слоистых гидроксидов, причем в образце с минимальным содержанием железа следы слоистой кристаллической структуры СДГ после воздействия пероксида еще сохранялись, тогда как образцы с более высоким содержанием железа разрушались полностью.

Устойчивость образцов к окислительно-восстановительным воздействиям повышалась после анионного обмена на карбонаты. При помещении в раствор пероксида водорода слоистых гидроксидов в карбонатной форме их слоистая структура не разрушается. Также оказались устойчивыми к последующим воздействиям образцы, соосажденные по модифицированной методике, в присутствии пероксида водорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИОЭФФЕКТА

Трусова Е.А., Трутнев Н.С.[1], Дегтярева С.В., Мортиков Е.С.[2], Писарев С.А.[3], Пуряева Т.П.[3], Коган В.М.[2]

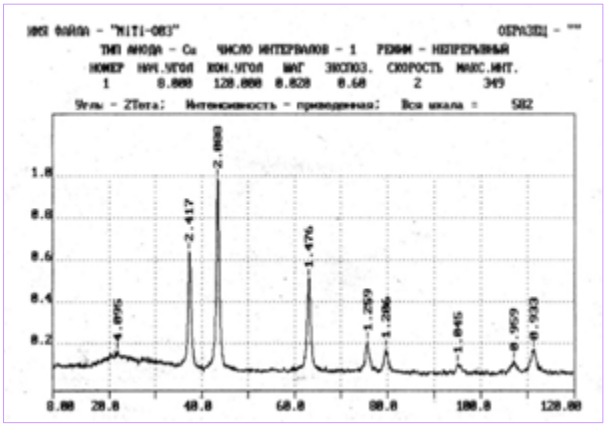
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
[1]Московский государственный университет инженерной экологии, Москва
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
E-mail: trusova@ips.ac.ru

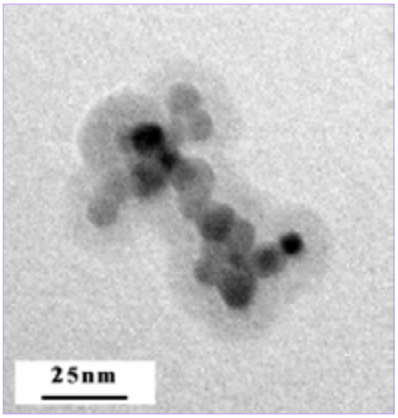
Одним из путей достижения высокой дисперсности оксидных систем является применение криохимической нанотехнологии, что позволяет свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания кристаллитов. С использованием криоэффекта были получены высокодисперсные кристаллические формы оксидов никеля и железа, которые затем инкапсулировали в мезопоры силикатов. В качестве маточных растворов использовали микроэмульсии, содержащие помимо исходных (органических или неорганических) производных никеля и железа сорастворители и N-содержащие органические темплаты.

На первой стадии исходные маточные растворы диспергировали в виде капель и замораживали жидким азотом, затем под вакуумом проводили сублимацию растворителя. В результате были получены порошки криоаэрогелей, в состав которых помимо сорастворителей входили и темплаты. Продукты сублимирования состояли из капиллярно-пористых и сферических гранул с размером 0.1-1.5 мм. Последующая термообработка (500 °C) полученных криоаэрогелей на воздухе приводила к разрушению супрамолекулярной структуры, удалению сорастворителей и темплатов и, в результате, - к образованию высокодисперсных порошков. Эти порошки были исследованы методами рентгеновской дифракции, Фурье-ИК-спектроскопии и ПЭМ.

Было показано, что полученные из криоаэрогелей ультрадисперсные порошки состоят из кристаллитов NiO с размером менее 5 нм (рис. 1а), которые составляют сферы с диаметром 10-12 нм (рис. 1*б*). Полученные криоаэрогели затем были использованы для инкапсулирования в мезопористые титан- и алюминий-силикаты из микросуспензий для получения каталитических систем. После прокаливания методом

рентгеновской дифракции было показано, что кристаллическая структура оксида металла полностью сохраняется. По данным Фурье-ИК-спектроскопии (рис. 2), имело место химическое связывание оксида металла с поверхностью мезопористого силиката, о чем свидетельствовало смещение интенсивных характеристичных полос в области валентных и деформационных колебаний: 1000-1200 и 400-500 см$^{-1}$, соответственно.





а б

Рис. 1. РФА (*а*) и ПЭМ (*б*) порошкообразного NiO, полученного из криоаэрогеля.

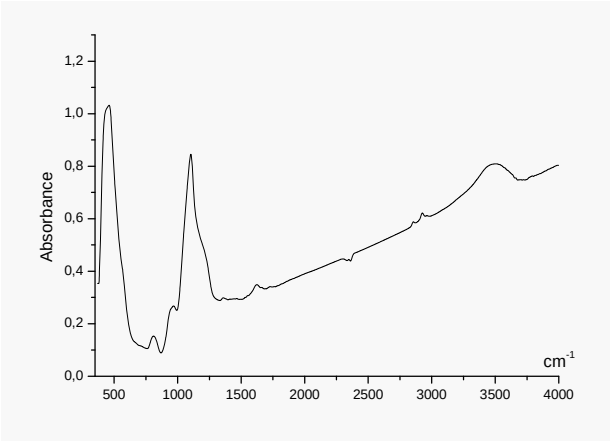


Рис. 2. ИК-спектр композитной системы $NiO{\times}Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$, полученной инкапсулированием из микросуспензии NiO в мезопористый силикат.

В докладе также проводится сравнительный анализ мезопористых силикатных систем, содержащих инкапсулированные формы других металлов VIII группы (Fe), полученных из криоаэрогелей, с аналогичными, полученными путем формирования кристаллитов непосредственно в мезопорах (in situ). Первые испытания полученных катализаторов в модельных реакциях с участием водорода показали необычайно высокую активность каталитических систем уже при низких температурах (<100 °C) и нормальном давлении как в газофазных, так и в жидкофазных модельных реакциях.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЮ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Кригер Т.А., Рудина Н.А., Сапутина Н.Ф.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск
E-mail: sabirova@catalysis.ru

Одним из наиболее предпочтительных способов получения синтез-газа является паровая конверсия метана. Для осуществления эндотермической реакции паровой конверсии метана необходим интенсивный перенос тепла от внешнего источника в зону реакции. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью. Наиболее перспективно применение катализаторов на металлических носителях. В качестве носителя никелевого катализатора паровой конверсии метана часто используют оксид магния, так как он снижает зауглероживание вследствие основных свойств поверхности носителя [1, 2], легко образует твердые растворы с оксидом никеля из-за близости структурных параметров, что позволяет получить дисперсные кристаллиты никеля [1, 3].

Целью работы является изучение устойчивости к зауглероживанию никелевых катализаторов на основе пористого никеля в реакции паровой конверсии метана.

Для приготовления никелевых катализаторов в качестве носителя использовали пористый никель в виде пластин толщиной 1 мм ($S_{уд}$~0.1 м^2/г, V_{Σ}~0.1 см^3/г). Нанесение подложки MgO (5 вес. %) проводили методом пропитки раствором $Mg(NO_3)_2$ с последующими сушкой и прокаливанием при 550 °C в токе N_2 (носитель I) или H_2 (носитель II). Никель (5-9 вес. %) наносили методом пропитки раствором $Ni(NO_3)_2$ с последующими сушкой и прокаливанием при 450 ºC в токе N_2. Катализаторы восстанавливали в токе H_2 при 750 °C.

Катализаторы охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ ВР в сочетании с EDX-анализом. После нанесения подложки в носителе I присутствуют фазы NiO и MgO с параметром элементарной ячейки (ПЭЯ) 4.206 Å; в носителе II - фазы металлического никеля и MgO с ПЭЯ 4.218 Å. Показано, что при

проведении термической обработки $Mg(NO_3)_2$ в азоте формируется подложка оксида магния с невысокой удельной поверхностью (носитель I); замена азота на водород приводит к увеличению поверхности (носитель II). Установлено, что в процессе формирования MgO происходит внедрение Ni^{2+}-катионов из оксидной пленки в подложку, которые при последующем восстановлении в водороде или под воздействием реакционной среды образуют дисперсные кристаллиты никеля (~20 Å). Показано, что в нанесенных катализаторах, восстановленных при 750 °C в H_2, фиксируется фаза твердого раствора NiO в MgO, которая исчезает после испытания в реакции. В восстановленных никелевых катализаторах, нанесенных на носители I и II, значения удельной поверхности катализаторов и размер частиц нанесенного никеля близки. Обнаружено эпитаксиальное связывание никеля подложкой MgO.

Активность катализаторов в реакции паровой конверсии метана определяли проточно-циркуляционным методом (p=1 атм, H_2O/CH_4=2.0, T=750 °C, объемный расход–16850 $ч^{-1}$). Нанесенные на носители I и II никелевые катализаторы имеют близкую активность.

При испытаниях в реакции длительностью 50 ч активность катализаторов стабильна; методом ПЭМ не обнаружено образования отложений углерода. Можно полагать, что одним из факторов, обусловливающих устойчивость к зауглероживанию, является гидроксилирование поверхности MgO. Кроме того, взаимодействие образующихся при восстановлении из твердого раствора и поверхностных соединений дисперсных кристаллитов никеля с подложкой, вероятно, приводит к изменению каталитических свойств катализатора и подавляет активность в реакциях, ведущих к образованию углерода. Эпитаксиальное связывание никеля с подложкой MgO также может способствовать изменению каталитических свойств металлического никеля. О факте взаимодействия дисперсных частиц никеля с подложкой могут свидетельствовать данные ПЭМ высокого разрешения, показывающие отсутствие оксидной фазы в дисперсном никеле (~20-50 Å) после прокаливания в аргоне (550 °C, 2 ч).

Литература:

1. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Catal. Rev. 2002. V. 44. № 3. P. 423.
2. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Catal. Lett. 1996. V. 36. P. 145.
3. Yoshida T., Tanaka T., Yoshida H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2302.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННОГО ТИПА ИЗ РАСТВОРА $FeSO_4$: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ

Шуваева М.А., Литвак Г.С., Варнек В.А.[1], Бухтиярова Г.А.

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

[1]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: mas@catalysis.ru

Fe-содержащие системы проявляют высокую каталитическую активность в ряде химических реакций: железооксидные катализаторы активны в таких реакциях, как дегидрирование этилбензола в стирол [1], конверсия водяного пара [2], селективное окисление метана до формальдегида [3], селективное окисление сероводорода в серу [4]; сульфид железа проявляет активность в реакции гидродехлорирования хлорорганических соединений [5] и в процессе ожижения угля [6]; металлическое железо является катализатором разложения этана с образованием волокнистых материалов [7].

В настоящее время наиболее детально изучены закономерности формирования железосодержащих нанесенных катализаторов из растворов нитрата Fe(III). Приготовление нанесенных катализаторов из раствора сульфата Fe(II) практически не изучалось, хотя это соединение является дешевым отходом металлургических производств.

Целью данной работы является изучение формирования поверхностных соединений железа, образующихся при пропитке наиболее распространенных носителей – γ-Al_2O_3 и SiO_2, водным раствором $FeSO_4$ * $7H_2O$, и превращения образовавшихся соединений при последующей термообработке в окислительной среде.

Образцы готовили методом пропитки по влагоемкости гранул Al_2O_3 и SiO_2 (фракция 0,25-0,5) с последующей сушкой при 110 ^oC в течение 4-х часов. Образец $FeSO_4/Al_2O_3$ прокаливали при температуре 500 ^oC, образец $FeSO_4/SiO_2$ – при 450, 500 и 550 ^oC на воздухе в течение 4-х часов. Состояние соединений железа, образующихся при пропитке γ-Al_2O_3 и SiO_2 раствором сульфата Fe(II) и дальнейшей термической обработке, изучено методами ДТА и Мессбауэровской спектроскопии.

Установлено, что на поверхности γ-Al_2O_3 после пропитки раствором сульфата Fe(II) и сушки при температуре 110 ^oC формируется гидроксид Fe(III), который после

прокаливания при температуре 500 ^{o}C превращается в α-Fe_2O_3. На поверхности SiO_2 после пропитки раствором сульфата Fe(II) и сушки при температуре 110 ^{o}C образуются гидроксисульфаты Fe(III) переменного состава, которые после прокаливания при температуре 550 ^{o}C превращаются в сульфат Fe(III).

Наблюдаемое отличие в природе соединений, образующихся при пропитке γ-Al_2O_3 и SiO_2 раствором сульфата Fe(II), объясняется химией раствора сульфата Fe(II) и кислотно-основными свойствами поверхности используемых носителей.

На поверхности оксида алюминия присутствует значительное количество основных групп. Взаимодействие пропиточного раствора с этими группами приводит к увеличению PH раствора и к ускорению процессов депротонирования и гидролиза аквакомплексов железа $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Образование гидроксида Fe уже на стадии нанесения наблюдается визуально по коричневому цвету свежеприготовленного образца.

Поверхность силикагеля не оказывает влияния на химическую природу растворенных соединений. В этом случае формирование нанесенного соединения железа происходит в результате выпадения осадка белого цвета $FeSO_4$ * $7H_2O$ из пересыщенного раствора сульфата железа (II), находящегося в поровом пространстве носителя. В процессе дальнейшей сушки при температуре 110 ^{o}C происходит замещение молекул воды сульфат-ионами во внутренней координационной сфере катиона железа и окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, что и приводит к образованию гидроксисульфатов Fe(III) переменного состава.

Таким образом, природа носителя оказывает существенное влияние на формирование активного компонента железосодержащих катализаторов при использовании водного раствора $FeSO_4$ * $7H_2O$ в качестве предшественника. Наблюдаемые закономерности и дальнейшее изучение влияния условий термообработки этих образцов на устойчивость к восстановлению и сульфидированию позволит оптимизировать способы приготовления катализаторов, содержащих Fe в виде оксидов, сульфатов, сульфидов или металлических частиц.

Литература:

1. Geus J.W.// Appl. Catal. 1986. V.25. P.313.
2. Lund Carl R.F., Dumesic J.A.// J. Phys. Chem. 1982. V.86. P.130.
3. Fajardo C.A., Niznansky D., N'Cuyen. Y. // Catalysis Communications 2008. V. 9.P.864.
4. Алхазов Т.Г., Н.С. Амиргулян.// Кинетика и катализ. 1982. Т.23. №5. С.1130.
5. Odonez S., Sastre H., Diez F.V. // Appl. Catal. B-Env. 2001. V.29. P. 263.
6. Hirano K., Kanda Y. // Fuel Processing Technology. 2001. V. 72. P. 35.
7. Louis B., Culino G., Vielra R. // Catal. Today 2005. V. 102-103. P. 23.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА СТРУКТУРУ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-БУТИЛЕНОВ

Ламберов А.А., Башева И.А., Ситникова Е.Ю.

Казанский государственный университет, Казань
E-mail: irishka3200@rambler.ru

В процессе скелетной изомеризации н-бутиленов, реализованном в ОАО «Нижнекамскнефтехим» для получения изобутилена, используется импортный катализатор на основе оксида алюминия, который эксплуатируется в гидротермальных условиях в течение двух лет, после чего выгружается в связи со снижением эксплуатационных показателей.

Целью настоящей работы является исследование трансформации структуры, фазового и элементного составов алюмооксидного катализатора в процессе эксплуатации.

Для решения поставленной в работе цели с использованием комплекса методов проведено исследование изменений характеристик пористой структуры, фазового и элементного составов свежего и отработанного образцов промышленного катализатора процесса скелетной изомеризации н-бутиленов.

Исследования структуры образцов с помощью методов РФА и ЯМР ^{27}Al показало, что свежий образец катализатора представляет собой γ-Al_2O_3. В отработанном образце отмечается появление δ-Al_2O_3, обусловленное накоплением примесей соединений таких металлов, как железо, хром, магний, что подтверждается проведенным эмиссионно-спектральным анализом образцов

На основании исследований пористой структуры образцов катализатора методами низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии было выявлено, что в ходе эксплуатации катализатора в гидротермальных условиях происходит уменьшение величины его удельной поверхности, трансформация структуры из бимодальной в мономодальную со смещением максимума распределения пор в область больших диаметров и, как следствие, снижение прочностных характеристик катализатора.

УДМ-14

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ

Гликин М.А., Гликина И.М.[1], Кудрявцев С.А.[1]

ООО Научно-технический центр «Химмодерн», Северодонецк, Украина

[1]Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, Северодонецк, Украина

E-mail: koodryavthev@mail.ru

Основным процессом получения этилена является термический пиролиз углеводородов. К недостатком данной технологии можно отнести высокую температуру процесса и недостаточную селективность по целевому продукту. Приведенные в литературе методы каталитического пиролиза основываются на использовании гетерогенных катализаторов. При этом выход этилена повышается на 10–15 % по сравнению с термическим пиролизом и температура понижается на 70–100 ^{o}C. Но затраты пара (и соответственно энергозатраты) возрастают в 2-8 раз. Неизбежна регенерация катализатора.

Предлагается осуществить процесс каталитического пиролиза с использованием технологии аэрозольного нанокатализа (AnC). Основные положения AnC представлены в [1]. Описания лабораторной установки для осуществления каталитического пиролиза по технологии аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое каталитической системы (AnCVB) представлено в [2].

В качестве катализаторов AnCVB использовали Fe_2O_3, V_2O_5 и цеолит NaX. В ходе эксперимента варьировались: температура от 450 до 700 ^{o}C, частота вибрации каталитической системы от 2 до 5,5 Гц, концентрация свободного катализатора от 1 до 10 г/м^3 реактора, а также парциальное давление н-пентана от 0,33 до 1 ата. Результаты экспериментальных исследований представлены в [3]. Наилучшие результаты, а также сравнение их с приведенными в литературе показателями термического и каталитического пиролиза представлены в таблице.

По сравнению с термическим пиролизом температура AnCVB процесса снижается на 100–130 ^{o}C, а выход этилена возрастает на 9 %. Количество активного компонента катализатора в реакционном объеме AnCVB снижается до 1–5 г/м^3 (в гетерогенном каталитическом пиролизе до 550 кг/м^3).

Непрерывная механохимактивация катализатора in situ препятствует отложению кокса на его поверхности, и это позволит в AnCVB процессе сохранить высокую постоянную активность неограниченно долгое время и проводить процесс без добавления водяного пара (в традиционных процессах эта добавка составляет от 50 % в термическом пиролизе до 100–200% в каталитическом пиролизе).

Таблица

Сравнение термического и каталитического пиролиза с аэрозольным нанокатализом

Процесс	Термический пиролиз		Каталитический пиролиз		AnCVB	
Катализатор	-		KVO_3 на корунде	KVO_3	V_2O_5	
Источник данных	Капустин, Гуреев		Мухина		эксперимент	
Сырье	бензин	C_4H_{10}	бензин	C_4H_{10}	н-пентан	
Температура, ^oC	**700-900**		780	**780**	550	**700**
Вод. пар/ сырье	До 0,5/1		1/1	1/1	**пар отсутствует**	
Время конт., с	0,25-0,4		0,1	0,6	3,1	**1,6**
Активный комп. кг/м^3 реактора	-	-	534	356	0,005	**0,005**
Степень превращения, %		96	-	95,1	6,2	**-**
Степень газообразования., %	**72**		83,8	-	-	**83,9**
Выход,%						
C_2H_4	31,3	31,6	52,1	45	35,6	**40,5**
C_3H_6	12,1	17,8	7	14,6	12,5	**15,8**
C_4H_8	2,8	2,4	0,4	1,4	11,9	**16,3**
Сумма олефинов C_2-C_4, %	46,2	51,8	59,5	**61**	60	**72,7**
Скорость крекин-га, кг/м^3 р-ра*ч			544,5	-	79,24	**570**
Скорость крекин-га, кг/кг$_{кат}$*ч			0,204	-	$1,1*10^4$	**$1,1*10^5$**

Литература:

1. Гликин М.А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. 1996. Т.30. №4. С. 430-434
2. Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Гликина И.М., Мамедов Б.Б. Аэрозольный нанокатализ. Изучение процесса крекинга н-пентана до олефинов. // Химическая промышленность Украины, 2005. - №4. - С. 30-38
3. Основи технології одержання бензинової фракції та етилену аерозольним нанокаталізом.// Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук., Львів. 2007. 24 с.

УДМ-15

АКТИВНОСТЬ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Калинкин П.Н., Коваленко О.Н., Платонов О.И.[1], Рослый А.Ю.[2]

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

[1]ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

[2]ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», Магнитогорск

E-mail: kalinka@ngs.ru

Эффективность производства элементной серы по способу Клауса в первую очередь зависит от активности используемых катализаторов, что определяет необходимость их текущей диагностики и прогнозирования остаточного ресурса.

В данной работе представлен анализ активности катализатора АО-НКЗ-2 производства ЗАО «*Новомичуринский катализаторный завод*» в реакциях превращения H_2S и COS в течение 4-х лет эксплуатации в реакторе Клауса линии сероочистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината (ММК) при температуре 230÷260 ^oC и объёмной скорости ~ 2000 час$^{-1}$. Особенностью перерабатываемого газа являются следующие факторы.

- Низкая концентрация сероводорода: на входе в печь Клауса концентрация сероводорода составляет 6-8 %, а на входе в каталитические ступени она не превышает 1.5 % об.;
- Изменение мольного соотношения реагентов в широком диапазоне (1.15±0.33 % об. H_2S, 0.51±0.08 % об. COS, 0.47±0.16 % об. SO_2).

Было установлено, что дезактивация катализатора в реакции Клауса является обратимой, и активность катализатора АО-НКЗ-2 в конверсии сероводорода в течение 4 лет эксплуатации практически сохраняется. Можно полагать, что основной причиной дезактивации катализатора в реакции Клауса является закрытие активной поверхности вследствие отложения серы в порах катализатора.

Было обнаружено, что в отличие от реакции Клауса дезактивация катализатора в реакции превращения COS обратима лишь частично, а сульфатация поверхности катализатора при воздействии слабо-окислительной газовой смеси приводит к сильной, но обратимой дезактивации катализатора. Конверсия COS необратимо снижается на

50 % от первоначального значения через два месяца после начала эксплуатации (40 и 73 %, соответственно). Сделано предположение, что необратимая дезактивация катализатора АО-НКЗ-2 в конверсии COS связана с потерей активной поверхности в результате гидротермического старения.

Характеристики исходного катализатора и катализатора после промышленных испытаний приведены в таблице.

Катализатор	Удельная поверхность, $м^2/г$	Содержание SO_4^{2-}, % мас.	К*, $сек^{-1}атм^{-1/2}$	Конверсия COS, %
исходный	249	0	2.0	73
Апрель 2006 г.	148	1.11	1.85±0.1	43±3
Апрель 2007 г.	138	1.62	1.9±0.3	38±2

**К* – расчетная константа скорости реакции Клауса по уравнению:
$d[H_2S]/dt = -K[H_2S][SO_2]^{0,5}$.

Можно полагать, что выявленные различия будут присущи всем катализаторам процесса Клауса, и необходим индивидуальный подбор катализаторов для процессов гидролиза сероорганических соединений (они должны быть устойчивы к сульфатации) и Клаус-конверсии сероводорода. Поэтому на ступенях гидролиза сероорганических соединений и низкотемпературной Клаус-конверсии целесообразно использовать разные типы катализаторов.

УДМ-16

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Ламберов А.А., Егорова С.Р.[1], Галимзянова Л.Р., Ильясов И.Р., Качаева Н.В.

Казанский государственный университет, Казань

[1]Казанский государственный технологический университет, Казань

E-mail: Segorova@rambler.ru

Селективное гидрирование примесей ацетилена в этиленовых смесях проводят в присутствии палладиевых катализаторов, промотированных элементами группы IB. Недостатком является ускоренная дезактивация в процессе эксплуатации образующимися на поверхности жидкими и твердыми углеводородными отложениями. К жидким отложениям, скапливающимся в кубовых частях реакторов, относят C_4-C_{24} олигомеры ненасыщенных алифатических углеводородов. Механизм формирования и природа твердых отложений спорны, так как в промышленных условиях катализаторы подвергают окислительной регенерации, а имеющиеся сведения преимущественно основаны на лабораторных испытаниях с использованием модельных углеводородных смесей и модельных катализаторов.

Для оценки природы и состава твердых углеводородных отложений формирующихся в условиях максимально приближенных к реальным, сконструирован экспериментальный адиабатический реактор, который устанавливали на линии подачи этан-этиленовой смеси параллельно основному промышленному аппарату. В экспериментальный реактор загружали промотированный серебром корочковый палладиевый катализатор гидрирования ацетилена (образец А) и серебряный катализатор защитного слоя (образец Б), применяемый для предотвращения отравления катализатора ядами. Условия гидрирования в обоих реакторах были близки. Из экспериментального реактора образцы катализаторов извлекались через 6 и 10 недель, не подвергаясь окислительной обработке. Формирование жидких олигомеров не наблюдали. Зауглероживание твердыми отложениями для обоих катализаторов было идентичным – твердые углеводороды плотной пленкой покрывали периферию гранул и частично отлагались в их объеме. Для выявления влияния нанесенных металлов и характеристик алюмооксидного носителя исследовали структурные и кислотно-основные свойства исходных катализаторов. Носители катализаторов представляют собой γ-Al_2O_3 и обладают близкой текстурой. По данным ИКС адсорбированного CO $CDCl_3$ катализаторы существенно отличаются по концентрации и природе льюисовских

кислотных и основных центров (табл. 1). Заугленроженные образцы катализаторов изучали методами сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, выгорания углерода. Из сопоставления результатов анализа кривых терморазложения, выгорания углерода и Фурье-ИК спектроскопии выделяемой газовой смеси для образцов А и Б следует, что сформированные на их поверхности и в объеме гранул твердые отложения по характеру терморазложения близки и не зависят от природы нанесенных металлов.

Таблица 1. Кислотно-основные свойства образцов катализаторов

Образец	Типы центров							
	Льюисовские			Бренстедовские		Основные центры		
	ν_{CO}, см$^{-1}$	Q_{CO}, кДж/моль	N_{CO}, мкмоль/м^2	ν_{CO}, см$^{-1}$	N_{CO}, мкмоль/м^2	ν_{CD}, см$^{-1}$	PA, кДж/моль	N_{CD}, мкмоль/м^2
А	2183	30,5	2,49	2157	0,75	2246	845	0,63
	2190	34	1,36					
	2200	39	0,19			2226	896	1,75
	2216	47	0,003					
В	2187	32,5	1,04	2161	0,89	2248	841	0,33
						2231	881	0,78
						2207	936	0,63

При этом формальный углеводородный состав отложений для образцов А и Б составляет $CH_{1,2}$-$CH_{1,3}$, а для объема зерна катализатора - $CH_{3,8}$-$CH_{4,6}$.

Качественный состав и природа твердых углеводородных отложений исследованы методом масс-спектрометрии электронной ионизации. В области высоких масс в высокотемпературных масс-спектрах твердых углеводородных отложений образцов пики молекулярных ионов не проявляются. Отмечаются осколочные ионы с m/z от ~278 до ~428 как продукты термической деструкции высокомолекулярного соединения (макромолекулы), прочно закрепленной на поверхности. Наиболее характерные структуры, отвечающие выявленным составам и выбранные из библиотеки NIST, позволили отнести к продуктам термической деструкции различные линейные алифатические (m/z 278–$C_{20}H_{38}$) и неконденсированные полиароматические фрагменты с числом бензольных колец от 2 до 4 (m/z 278–$C_{21}H_{26}$; m/z 306–$C_{23}H_{30}$, $C_{24}H_{18}$; m/z 334–$C_{25}H_{34}$, $C_{26}H_{22}$; m/z 428–$C_{31}H_{56}$, $C_{32}H_{44}$). Макромолекулы, сформированные на поверхности катализаторов, отличны по составу – в образце А выше доля полиароматической составляющей, а в образце Б, напротив, выше доля алифатической. Можно предположить участие кислотных и основных центров оксида алюминия и в процессе олигомеризации и циклизации углеводородов по карбоний-ионному механизму. Слабые центры Льюиса и сильные основные центры, вероятно, обуславливают формирование преимущественно линейных алифатических фрагментов, а центры Льюиса средней силы и сильные – полиароматических фрагментов высокомолекулярной макромолекулы.

УДМ-17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ В ИЗОПРЕН В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Ламберов А.А., Гильманов Х.Х.[1], Шатохина Е.В., Дементьева Е.В., Гильмуллин Р.Р.[1], Герасимов Д.Н.

Казанский государственный университет, Казань

[1]ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

E-mail: Segorova@rambler.ru

Процесс дегидрирования изоамиленов в изопрен осуществляют в присутствии промотированных железооксидных катализаторов, активной фазой которых являются ферриты калия в реакторах с объемом загрузки 25 – 50 тонн. Реакцию проводят при температуре 580 – 640 ºС в присутствии водяного пара. Промышленная эксплуатация катализатора сопровождается постепенным снижением каталитической активности в результате его необратимой дезактивации. Поэтому периодически проводят регенерацию водяным паром в течение 4 - 10 часов. В процессе эксплуатации межрегенерационный пробег уменьшается, и примерно через 8000 - 10000 часов катализатор выгружают. Целью настоящей работы является выявление причин необратимой дезактивации железооксидного катализатора дегидрирования метилбутенов в изопрен. Было показано, что реакция дегидрирования протекает преимущественно в верхней трети слоя катализатора, о чем свидетельствует перепад температуры ~33 ºС. По мере дезактивации верхнего слоя тепловой фронт реакции не перемещается по высоте катализаторного слоя. Исследование «работающего» слоя катализатора показало, что в процессе работы происходит разрушение ферритной фазы, обуславливающее интенсивный унос ионов калия практически до полного его отсутствия. В среднем и нижнем слоях содержание калия не меняется, наблюдается миграция К в центр экструдата. Структурные промоторы (Ca, Mg) и Ce мигрируют на периферию с частичным (до 20-30 %) уносом сырьевым потоком. Снижение каталитических показателей образцов со среднего и нижнего слоев происходит за счет изменения фазового состава катализатора. В процессе эксплуатации происходит разложение активной фазы - полиферрита калия на карбонат калия и гематит с переходом последнего в магнетит в восстановительной среде реакции,

сопровождающийся увеличением ОКР магнетита на 30 % и оксида церия на 70 %. Окислительная регенерация отработанных образцов катализатора позволяет перевести магнетит в гематит, но образованная ферритная фаза обладает меньшей каталитической активностью, вследствие изменения параметров ее кристаллической структуры. Попытки введения промотирующих добавок (K, Ce) в отработанный образец с верхнего слоя не приводят к восстановлению активности, несмотря на то, что ферритная фаза формируется в процессе прокаливания катализатора.

УДМ-18

ПИРОЛИЗ В ЖИДКОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ – ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЯ

Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Гликин М.А., Зубцов Е.И., Кушнаренко А.И.

Технологический институт Восточноукраиского национального университета им. В. Даля, Северодонецк

E-mail: vatarasov@rambler.ru

Важнейшей задачей промышленности является углубление переработки сырья по более простым технологиям со снижением удельных расходов сырья и энергии. Предлагаемая технология переработки сырья в жидком высокотемпературном теплоносителе (ЖВТ) отвечает этим требованиям. Большинство известных промышленных процессов имеют ограничения по теплопередаче, протеканию побочных реакций и разделению продуктов. Новая технология позволяет в одну стадию эффективно подводить тепло, использовать сырье, склонное к коксообразованию, очищать продукты от твердых компонентов и обеспечивает комплексное использование сырья. В качестве теплоносителя рекомендуется применять термодинамически устойчивые неорганические вещества с приемлемой температурой плавления и кипения. Содержащиеся в сырье минеральные примеси образуют твердые или расплавленные частицы, которые растворяются в теплоносителе или смешиваются с ним, а образовавшийся углерод остается в расплаве. Металлы выделяются из теплоносителя и направляются на переработку. Теплоноситель, содержащий углерод, из реакционной зоны поступает в зону подогрева теплоносителя. Углерод окисляется кислородом воздуха в зависимости от потребностей до CO или CO_2, нагревая теплоноситель до рабочих температур.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования процессов:

- Пиролиз прямогонного бензина

Показано, что процесс не требует разбавления водяным паром, а образующийся углерод равномерно распределятся в расплаве.

- Производства водорода пиролизом природного газа (ПГ) с окислением образовавшегося углерода [1];

Зафиксированное в условиях лабораторного эксперимента максимальное содержание водорода в продуктах пиролиза ПГ составило 92%$_{об.}$ при 1080 ^{o}C. Установлены закономерности, обеспечивающие максимальное содержание водорода в газе пиролиза ПГ

без уноса углерода из расплава. Предложена одноступенчатая технология производства водорода из ПГ, обеспечивающая расход ПГ 0,20–0,32 $м^3$ на 1 $м^3$ водорода при достигнутом на современных зарубежных агрегатах паровой конверсии – 0,4 $м^3$ ПГ.

- Производство ацетилена пиролизом отработанных масел [2] и сырой нефти

Отрабатывается методика пиролиза отработанных масел и нефти с закалкой ацетилена испарением исходного сырья.

- окисление антрацита типа АШ кислородом воздуха с получением тепловой энергии и снижение загрязнения окружающей среды

Исследовано влияние гранулометрического состава угля на его окисление. Определены условия образования CO и CO_2 при окисление ряда углей кислородом воздуха.

- Паровая конверсия угля (антрацит, каменный уголь, бурый уголь) [3];

Разработаны методики исследования. Определено влияние теплоносителя на процесс газификации.

- углекислотная конверсия углей

Это метод утилизации диоксида углерода. При содержании углерода в теплоносителе 50 мг/$г_{ЖВТ}$, температуре 1080 ^oC и расходе CO_2 3,5 л/ч достигается равновесие реакции углекислотной конверсии.

Окисление углерода в жидком теплоносителе относится к сложным химическим превращениям, результаты которых определяются скоростью протекания как кинетических, так и диффузионных звеньев в двухфазной системе «теплоноситель с диспергированном в нем углеродом и газ».

Основными достоинствами метода переработки в ЖВТ являются: эффективный массо- и теплообмен; компактность установки; получение и дальнейшее использование вторичных энергоресурсов; отсутствие токсичных выбросов в атмосферу; отсутствие твердых остатков, требующих захоронения; отсутствие потребности в высоколегированных жаропрочных и жаростойких сталях.

Литература:

1. Глікін М.А., Тарасов В.Ю., Глікіна І.М., Заїка Р.Г.. Нова енергозберігаюча технологія виробництва водню // Вісник Нац. у–ту „Львівська політехніка”. Сер. хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – с. 144 – 149.
2. Верховод А.А., Кушнаренко А.И., Гликин М.А. Синтез ацетилена пиролизом нефтепродуктов в жидком высокотемпературном теплоносителе (ЖВТ) / Материалы IX Всеукраинской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технология-2006», с.21
3. М. А. Гликин. И.М. Гликина, Е. И. Зубцов, Газификация углей в жидком высокотемпературном теплоносителе с получением синтез-газа// Вісник НТУ ХПІ. Сер. Хімія, хімічні технології та екологія – 2006.–№ 11.–с. 67 – 74.

УДМ-19

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ $Ce_XM_{1-X}O_2$ (M=Zr, Pr, Nd, Gd), ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ И ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Аликин Е.А.[2], Волков А.С., Рычков В.Н., Порсин А.В. [1], Данченко Н.М.[1], Смирнов М.Ю.[2], Бухтияров В.И.[2]

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

[1]ФГУП Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск

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

E-mail: miv88@ueip.ru

Церийсодержащие оксиды $Ce_xM_{1-x}O_2$ широко применяются в катализаторах очистки выхлопных газов автотранспорта, способствуя протеканию каталитических реакций с участием кислорода в условиях быстро изменяющегося состава газовой смеси. В работе исследовано изменение физико-химических характеристик оксидов $Ce_{0.65}Zr_{0.2}Pr_{0.15}O_2$, $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_2$, $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ в зависимости от прямого и обратного способа осаждения из смесей растворов соответствующих азотнокислых солей.

По данным РФА все полученные образцы являются однофазными твердыми растворами со структурой флюорита. Вследствие более высокой скорости гидролиза при обратном осаждении получаются оксиды, обладающие значительно меньшим размером кристаллитов, средним диаметром и объемом пор. Удельные поверхности оксидов, полученных обратным осаждением, после старения становятся в 3-10 раз ниже в сравнении с состаренными оксидами, приготовленными прямым осаждением вследствие меньшей устойчивости к спеканию более мелких кристаллитов. Для прямого и обратного осаждения оксид $Ce_{0.65}Zr_{0.2}Pr_{0.15}O_2$ обладает наибольшей удельной поверхностью как в свежеприготовленном состоянии, так и после старения.

Способ осаждения оказывает влияние на динамическую кислородную емкость (OSC) исследованных оксидов [1]. Оксиды $Ce_{0.65}Zr_{0.2}Pr_{0.15}O_2$ и $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_2$, полученные прямым осаждением, обладают большей кислородной емкостью, чем оксиды таких же составов, полученные обратным осаждении. Для оксида состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ наблюдается противоположная картина.

Рассмотрено влияние способа осаждения на химическое состояние элементов на поверхности, морфологию частиц, изученное с помощью методов РФЭС, ПЭМ.

Литература:

1. А.В. Порсин, Е.А. Аликин, Н.М. Данченко, В.Н. Рычков, М.Ю. Смирнов, В.И. Бухтияров // Катализ в промышленности, 2007, №6, с. 39.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ МАНГАНИТА ЛАНТАНА $LaMnO_3$

Яковлева И.С., Надеев А.Н., Исупова Л.А.

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

E-mail: irga@catalysis.ru

В последние годы происходит развитие методик приготовления сложных оксидов со структурой перовскитов по двум основным направлениям. С одной стороны, синтез оксидов с развитой удельной поверхностью, с использованием методов предшественника – соосаждение, золь-гель (в том числе цитратный), Пекини и др. Данные методики позволяют получить активные образцы с высокими значениями удельной поверхности, но чрезвычайно трудоемки. Другим актуальным направлением являются ускоренные методы синтеза, осуществляемые в неравновесных условиях, позволяющие синтезировать каталитически активные оксиды с развитой удельной поверхностью – взрывной метод, плазмохимический, вымораживание, механохимический и др. Одной из таких ускоренных методик является использование микроволновой (МВ) обработки, используемой для проведения процессов синтеза и спекания. В ряде опубликованных работ показаны перспективы данной методики для синтеза сложных оксидов, в том числе перовскитов: кобальтитов [1] и манганитов [2].

В данной работе показаны возможности применения МВ обработки для синтеза манганита лантана $LaMnO_3$. Исследованы особенности фазообразования в сравнении с другими методами синтеза – традиционным керамическим, методами предшественника (Пекини, цитратный) и механохимическим.

Поскольку простые оксиды, традиционно используемые для синтеза перовскитов, при комнатной температуре слабо взаимодействуют с микроволновым излучением, одним из подходов, расширяющих возможности МВС, является использование кристаллогидратов солей в качестве исходных соединений, например, легкоразлагающихся нитратов. Поэтому для синтеза $LaMnO_3$ были выбраны $La(NO_3)_3*6H_2O$ (ХЧ), $Mn(NO_3)_2*6H_2O$ (ЧДА). Соли были смешаны в стехиометрических количествах и перетерты в агатовой ступке. Смеси в кварцевых тиглях были подвергнуты микроволновой обработке в печи LG MC8483 (выходная мощность 1000 Вт, частота излучения 2.45 ГГц) в течении 10 минут на 75 % мощности.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Удельные поверхности образцов исследованы по методике БЭТ. Реакционная способность манганитов исследована в модельной реакции разложения закиси азота и ТПВ водородом.

Предварительные эксперименты по синтезу $LaMnO_3$ с использованием МВ обработки показали, что указанной мощности и времени достаточно для синтеза целевого продукта. Так, согласно данным РФА, основной фазой после МВ обработки в течении 10 минут, является гексагональный перовскит $LaMnO_{3+d}$, также имеется небольшое количество

примесей (оксид лантана, оксикарбонат лантана). Прокаливание образца при 600 ^oC в течении 5 часов приводит к уменьшению количества примесных фаз, размеры ОКР, приведенные в таблице, указывают на мелкий размер частиц перовскита (ОКР). Образец прокаленный при 800 ^oC в течении 5 часов, является однофазным хорошо окристаллизованным образцом. Отметим, что все полученные образцы – с формальным избытком кислорода, т.е. $LaMnO_{3+d}$. Это отличает их от образца $LaMnO_3$, приготовленного по методике Пекини (что, видимо, связано с восстановительными условиями приготовления для методики Пекини).

Величина удельной поверхности $LaMnO_3$, полученного МВ методом и прокаленного при 600 ^oC, сопоставима $S_{уд}$ образца, приготовленного по методике Пекини. Увеличение температуры прокаливания до 800 ^oC приводит к резкому снижению величины $S_{уд}$ до 1 $м^2/г$, сопоставимой с таковой для образцов, полученных по керамической методике. Изучение каталитических свойств манганитов, приготовленных по МВ методике на примере модельной реакции разложения закиси азота указывает на высокие значения величин УКА, сопоставимой с образцами, полученными по методике Пекини. Таким образом, применение МВ существенно упрощает процедуру синтеза манганитов, и позволяет получить каталитически активные образцы с развитой удельной поверхностью. Последующая термическая обработка позволит получить перовскиты с требуемыми характеристиками.

№	Образец, *$S_{уд}$ ($м^2/г$)*	Фазовый состав, *размеры ОКР, Å*	Параметры решетки	Примечание
1	$LaMnO_3$ МВ*	Гексагональный перовскит (R-3c) *240*		$LaMnO_{3+d}$ (01-089-8775) La_2O_3 (01-074-2430) следы оксикарбоната лантана
2	$LaMnO_3$ МВ (600 ^oC 5 ч) *14*	Гексагональный перовскит (R-3c) *360*		$LaMnO_{3+d}$ (01-089-8775)
3	$LaMnO_3$ МВ (800 ^oC 5 ч) *1*	Гексагональный перовскит (R-3c) *>1500*	a=b=5.525(2), c=13.353(6) $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$	$LaMnO_{3+d}$ (01-086-1228)
4	$LaMnO_3$ П** (600 ^oC 5 ч) *21*	Кубический перовскит (Pm3m) *820*	a=b=c=3.880(1), $\alpha=\beta=\gamma=90^o$	$LaMnO_3$ (01-075-0440)
5	$LaMnO_3$ Ц*** (600 ^oC 5 ч)	Гексагональный перовскит (R-3c) *>1500*	a=b=5.526(2), c=13.355(7) $\alpha=\beta=90^o$, $\gamma=120^o$	$LaMnO_{3+d}$ (01-086-1228)
6	$LaMnO_3$ МХ**** (900 ^oC 4 ч) *4.7*	*560*	a=b=c=3.890 (3),	$LaMnO_{3+d}$

МВ* - образец приготовлен по микроволновой методике; П** - образец приготовлен по методике Пекини; Ц*** - образец приготовлен по цитратной методике; МХ****- образец приготовлен механохимическим методом

Литература:

1. Liu Y.-F., Liu X.-Q., Meng G.-Y.// Mat. Lett. 2001. V. 47. P.176-183
2. Sahu R.K., Rao M.L., Manoharan S.S. // J. Mat. Sci. 2001. V. 36. P. 4099-4102.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ I ТОМА

Абад-заде Х.И. *156*
Абасов С.И. *103*
Аликин Е.А. *238*
Ануфриева Т.А. *121, 216*
Бабенко В.С. *184*
Баженов Ю.П. *204*
Бакланова О.Н. *150*
Барбашова П.С. *216*
Башева И.А. *227*
Белый А.С. *34, 167, 210*
Бельская О.Б. *53, 93*
Богдан В.И. *36*
Большаков А.М. *97*
Бондарева В.М. *113*
Боронин А.И. *39, 51, 95*
Булучевский Е.А. *83*
Бухаркина Т.В. *85*
Бухтиярова М.В. *208*
Васильева Н.А. *115*
Вержичинская С.В. *85*
Водянкина О.В. *101*
Волнина Э.А. *197*
Воронцова О.А. *220*
Воропаев И.Н., *212*
Гаврилов В.Ю. *117*
Газимзянов Н.Р. *141*
Галанов С.И. *119*
Галимзянова Л.Р. *232*
Голосман Е.З. *160, 162, 164, 173, 180*
Гордеева Л.Г. *90*
Данилова И.Г. *95*
Данилова Л.Г. *173*
Данилова М.М. *223*
Данченко Н.М. *41, 97, 238*
Дегтярева С.В. *221*
Дементьева Е.В. *217*
Досумов К.Д. *9, 107*
Дроздов В.А. *53, 150*
Егорова С.Р. *129, 232*
Елумеева К.В. *218*
Ефимов М.Н. *214*
Ефремов В.Н. *160*
Житнев Ю.Н. *98*
Залозная Л.А. *164*
Земцов Л.М. *214*
Золотовский Б.П. *158*
Зотов Р.А. *206*
Иванова А.С. *15, 95, 144, 208*
Ильин А.А. *123*
Ильин А.П. *123, 127, 152*
Исмагилов З.Р. *77*
Исупова Л.А. *69, 125, 135, 139, 239*
Каган Д.Н. *59*
Казаков М.О. *142*
Калинина В.Ю. *210*
Калинкин П.Н. *230*
Калинченко Ф.В. *178*
Карасева Т.В. *178*
Карпачева Г.П. *214*
Карпова Т.Р. *83*
Касьянова Л.З. *204*
Климов О.В. *81, 144*
Козлов В.В. *195*
Колесников В.П. *57*
Космамбетова Г.Р. *122*
Котельников Г.Р. *154*
Кругляков В.Ю. *125*
Крутько Н.П. *37*
Крылов В.А. *199*
Кудрявцев С.А. *228*
Кузнецов Б.Н. *17, 176, 200*
Кузнецова С.А. *176*
Кулиев А.Д. *156*
Куликовская Н.А. *69, 125, 135*
Кулько Е.В. *144*
Кущ С.Д. *99*
Куюнко Н.С. *99*
Лавренов А.В. *28, 83, 142*
Ламберов А.А. *129, 217, 227, 232, 234*
Лихолобов В.А. *83, 93, 150*
Магаев О.В. *101*
Мельгунов М.С. *92*
Михайловский С.В. *131*
Моисеев И.И. *24, 61*
Молчанов В.В. *13, 186, 202, 206*
Молчанов В.П. *191*
Навалихина М.Д. *59*
Нартова А.В. *65*
Никульшин П.А. *146*
Носков А.С. *51, 81, 144*

Островский Н.М. *45, 188*
Остроушко А.А. *73*
Панкина Г.В. *87*
Парахин О.Н. *202*
Пахомов Н.А. *30, 184, 202*
Петьков В.И.. *7*
Пешкова Л.В. *57*
Пимерзин А.А. *146*
Платонов О.И. *180, 230*
Покусаева Я.А. *182*
Порсин А.В. *41, 97, 238*
Пугачева Е.В. *63*
Пыряев П.А. *65, 186*
Рабинович Г.Л. *148, 199*
Радкевич В.З. *55*
Резниченко И.Д. *166*
Ровенская С.А. *188*
Руднев В.С. *75*
Сабирова З.А. *223*
Садыков В.А. *71*
Седнева Т.А. *133*
Седов И.В. *193*
Сигаева С.С. *111*
Сименцова И.И. *105*
Скудин В.В. *85*
Славинская Е.М. *51, 95*
Смирнов Н.Н. *123, 127, 152*
Смоликов М.Д. *167*
Снытников П.В. *67*
Собянин В.А. *67*
Стахеев А.Ю. *61*
Стрельников Е.А. *57*
Сутормина Е.Ф. *135*
Тарасов В.Ю. *236*
Тверитинова Е.А. *98*
Ткаченко И.С. *164*
Ткаченко С.Н. *164*
Томина Н.Н. *146*
Третьяков В.Ф. *162*
Трусова Е.А. *88, 221*
Туктин Б.Т. *79*
Тунгатарова С.А. *107*
Харина И.В., *139*
Хасин А.А. *21*
Цветков В.С. *146, 175*
Целютина М.И. *105, 166*
Чернавский П.А. *87*
Чесноков В.В. *109*
Чиркова О.А. *150*
Шакун А.Н. *25*
Шарова Е.С. *169, 171*
Шатохина Е.В., *234*
Шмидт А.Ф. *43*
Шуваева М.А. *225*
Шутилов А.А. *117*
Яковлева И.С. *239*

СОДЕРЖАНИЕ I ТОМА

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ 5

ПЛ-1 Петьков В.И., Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф.
РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ И МОЛИБДАТОВ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ 7

ПЛ-2 Досумов К.Д.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ РЕГЕНЕРАЦИЯ 9

ПЛ-3 Молчанов В.В., Щучкин М.Н., Зайцева Н.А.
УГЛЕРОДНЫЕ КСЕРОГЕЛИ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ 13

ПЛ-4 Иванова А.С.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ CeO_2 15

ПЛ-5 Кузнецов Б.Н.
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 17

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ 19

КЛ-1 Хасин А.А.
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРИГОТОВЛЕНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ МЕТАЛЛОВ. ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ 21

КЛ-2 Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е.
ГЕТЕРО- И ГОМОЯДЕРНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ И СПЛАВЫ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ: НОВЫЙ ПОДХОД К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ КАТАЛИЗА 24

КЛ-3 Шакун А.Н.
СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАТАЛИЗАТОРАМ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ 25

КЛ-4 Лавренов А.В., Дуплякин В.К.
ТВЕРДОКИСЛОТНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ: ПУТЬ ОТ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИЧИН БЫСТРОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ОФОРМЛЕНИЮ ПРОЦЕССА 28

КЛ-5 Пахомов Н.А.
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ 30

СЕКЦИЯ I: НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

КЛ-I-1 Белый А.С.
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА. РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА 34

СЕКЦИЯ III: ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

КЛ-III-1 Богдан В.И.
О ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ 36

КЛ-III-2 Крутько Н.П.
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ 37

КЛ-III-3 Боронин А.И.
МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С УГЛЕВОДОРОДАМИ 39

КЛ-III-4 Данченко Н.М., Порсин А.В.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИАТОРОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА 41

КЛ-III-5 Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Свечкарев А.Н., Смирнов В.В., Аль-Халайка А.
ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ 43

КЛ-III-6 Островский Н.М.
ОСТАТОЧНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА. ИСТОРИЯ, МОДЕЛИ, МЕХАНИЗМЫ И ПРИМЕРЫ 45

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ 49

СЕКЦИЯ I: НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

УД-I-1 Боронин А.И., Славинская Е.М., Данилова И.Г., Амосов Ю.И., Кузнецов П.В., Полухина И.А., Гуляев Р.В., Стадниченко А.И., Кощеев С.В., Зайковский В.И., Носков А.С.
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЙ-ЦЕРИЙ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА 51

УД-I-2 Бельская О.Б., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Паукштис Е.А., Ларина Т.В., Дуплякин В.К.
ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ Pt (IV) - МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/Al_2O_3 53

УД-I-3 Егиазаров Ю.Г., Радкевич В.З., Горбацевич М.Ф., Шункевич А.А., Черчес Б.Х.
ВОЛОКНИСТЫЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ 55

УД-I-4 Колесников В.П., Пешкова Л.В., Стрельников Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА НА КАТАЛИЗАТОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ 57

УД-I-5 Навалихина М.Д., Проскурнин А.М., Соколова Н.П., Каган Д.Н.
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ ВОЛЬФРАМА 59

УД-I-6 Машковский И.С., Стахеев А.Ю., Ткаченко О.П., М. Ван ден Берг, Грюнерт В., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО $Pd(\mu\text{-}OOCMe)_4Zn(OH_2)$ КОМПЛЕКСА, КАК НОВЫЙ ПОДХОД К ПРИГОТОВЛЕНИЮ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ 61

УД-I-7 Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Андреев Д.Е., Санин В.Н.
СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВС В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ 63

УД-I-8 Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Нартова А.В., Зюзин Д.А., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Бухтияров В.И.
ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА С НОСИТЕЛЕМ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЗОЛОТА В КАТАЛИЗАТОРАХ Au/СИБУНИТ И ИХ АКТИВНОСТЬ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СО 65

УД-I-9 Снытников П.В., Амосов Ю.И., Попова М.М., Потемкин Д.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д., Кузьмин В.А., Кириллов В.А., Hessel V., Собянин В.А.
Ni/CeO_2 И Cu/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ОТ СО 67

УД-I-10 Исупова Л.А., Герасимов Е.Ю., Куликовская Н.А., Цыбуля С.В., Зайковский В.И.
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ПЕРОВСКИТОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ PECHINI И ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ 69

УД-I-11 Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НАНОДИСПЕРСНЫХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА 71

УД-I-12 Остроушко А.А., Русских О.В., Удилов А.Е.
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И НАНОСТРУКТУРА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ 73

УД-I-13 Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М.
ПОЛУЧЕНИЕ И СОСТАВ ПЛЕНОК С ОКСИДАМИ ТИТАНА, ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ НА ТИТАНЕ 75

УД-I-14 Яшник С.А., Кузнецов В.В., Скрябина О.Н., Ушаков В.А., Исмагилов З.Р.
РАЗРАБОТКА АЛЮМОМЕДНОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ДО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ СИНТЕЗ-ГАЗОМ 77

УД-I-15 Закумбаева Г.Д., Туктин Б.Т., Орынбасар Р.О., Комашко Л.В.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИИ ГЕНЕЗИСА НА СВОЙСТВА Cr/SiO_2 – КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ $C_2 – C_4$ – н – АЛКАНОВ 79

УД-I-16 Климов О.В., Федотов М.А., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.
КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 81

УД-I-17 Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ 83

УД-I-18 Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Вержичинская С.В., Шамкина Н.А.
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ 85

УД-I-19 Чернавский П.А., Панкина Г.В., Песков Н.В., Лунин В.В.
ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ Co ПО РАЗМЕРАМ В КАТАЛИЗАТОРЕ Co/Al_2O_3 СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ 87

УД-I-20 Трусова Е.А., Бондаренко Г.Н., Чалых А.Е.
ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ 88

УД-I-21 Гордеева Л.Г., Аристов Ю.И.
КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ «СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ»: ДИЗАЙН ФАЗОВОГО СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 90

УД-I-22 Мельгунов М.С.
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ С МЕЗОФАЗНОЙ И ГЕЛЕОБРАЗНОЙ СТРУКТУРАМИ В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ 92

УД-I-23 Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ЧЕРЕЗ ТЕРМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ АДСОРБИРОВАННЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ 93

УД-I-24 Данилова И.Г., Боронин А.И., Славинская Е.М., Амосов Ю.И., Иванова А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЯ В Pd/CeO_2 КАТАЛИЗАТОРАХ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА С CO МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ 95

УД-I-25 Денисов С.П., Большаков А.М., Данченко Н.М., Порсин А.В.
МИГРАЦИЯ Pd НА $\gamma\text{-}Al_2O_3+Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ ПОДЛОЖКАХ 97

УД-I-26 Житнев Ю.Н., Тверитинова Е.А., Лунин В.В.
СИНТЕЗ МЕДЬ (СЕРЕБРО) СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ 98

УД-I-27 Кущ С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П.
ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ 99

УД-I-28 Магаев О.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Крейкер А.А., Князев А.С., Водянкина О.В.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА 101

УД-I-29 Рустамов М.И., Бабаева Ф.А., Абасов С.И.
КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ АКТИВАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКАНОВ 103

УД-I-30 Сименцова И.И., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Докучиц Е.В., Юрьева Т.М., Целютина М.И.
СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ХРОМА 105

УД-I-31 Тунгатарова С.А., Салахова Р.Х., Байжуманова Т.С., Масалимова Б.К., Сасс А.С., Умбеткалиев А.К., Попова Н.М., Досумов К.
ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕЗИСА Ni-Cu-Cr/2%Ce/(θ+α)Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА 107

УД-I-32 Чесноков В.В., Чичкань А.С., Зайковский В.И., Буянов Р.А.
РАЗРАБОТКА Co/MgO КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 109

УД-I-33 Шляпин Д.А., Сигаева С.С., Дорофеева Т.С., Цырульников П.Г.
ПОДГОТОВКА НОСИТЕЛЯ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Ni / ФЕХРАЛЬ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА 111

УД-I-34 Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Максимовская Р.И., Попова Г.Я., Довлитова Л.С., Алешина Г.А., Кардаш Т.Ю. Плясова Л.М.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ОКСИДНОГО VMoTeNb КАТАЛИЗАТОРА В РАСТВОРЕ. ВЛИЯНИЕ pH НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА 113

УД-I-35 Васильева Н.А., Плясова Л.М., Одегова Г.В.
ДЕФЕКТНЫЕ ОКСИДЫ МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ВСТРОЕННЫЕ В СТРУКТУРУ ОКСИДА ФРАГМЕНТЫ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНОВ 115

УД-I-36 Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Цыбуля С.В.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИОКСИДА ТИТАНА 117

УД-I-37 Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Гущин А.Н.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПРИГОТОВЛЕНИИ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ – ГАЗ 119

УД-I-38 Григорьева А.В., Ануфриева Т.А., Дерлюкова Л.Е.
КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА 121

УД-I-39 Диденко О.З., Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р.
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ ZnO/MgO СИСТЕМ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 122

УД-I-40 Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ 123

УД-I-41 Исупова Л.А., Кругляков В.Ю., Куликовская Н.А., Марчук А.А.
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАССИВНОГО БЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА - ИК-42-1 125

УД-I-42 Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ ГАЗ - ТВЕРДОЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ СО И ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА 127

УД-I-43 Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Бикмухамедов Г.Э.
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ 129

УД-I-44 Михайловский С.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф.
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-ФОСФОРОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРОГО НАСЛАИВАНИЯ 131

УД-I-45 Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинников В.Т.
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АНИОНАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ 133

УД-I-46 Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Плясова Л.М., Рудина Н.А.
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, ВИСМУТА И ВАНАДИЯ НА СВОЙСТВА КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ 135

УД-I-47 Халамейда С.В.
НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ И МОДИФИЦИРОВАНИИ V-Mo-O КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ 137

УД-I-48 Харина И.В., Исупова Л.А., Мороз Э.М., Рудина Н.А., Ефименко Т.Я., Пармон В.Н.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ МЯГКОЙ РЕГИДРАТАЦИИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО В УСТАНОВКЕ ЦЕФЛАР ГИДРАРГИЛЛИТА 139

УД-I-49 Газимзянов Н.Р.
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ «АЛВИГО» 141

УД-I-50 Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Муромцев И.В., Дуплякин В.К.
ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ЦИРКОНОСУЛЬФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ БЕНЗИНОВ РИФОРМИНГА 142

УД-I-51 Кулько Е.В., Иванова А.С., Климов О.В., Бухтиярова Г.А., Литвак Г.С., Паукштис Е.А., Носков А.С.
ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ Co(Ni)-Mo-КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 144

УД-I-52 Никульшин П.А., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Цветков В.С.
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРЫ АНДЕРСОНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ 146

УД-I-53 Тишкина О.Б., Парпуц О.И., Жарков Б.Б., Рабинович Г.Л.
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА 148

УД-I-54 Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Цеханович М.С., Давыдова В.Ю., Чиркова О.А, Дроздов В.А., Суровикин Ю.В.
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ГЛОБУЛЯРНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ТЕКСТУРУ И ПРОЧНОСТЬ ФОРМОВАННЫХ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «СИБУНИТ» 150

УД-I-55 Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П.
МЕХАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГОЛЬНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ 152

СЕКЦИЯ II: ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ

УД-II-1 Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Сиднев В.Б., Качалов Д.В.
ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ 154

УД-II-2 Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Гусейнова М.Э., Кулиев А.Д., Кадиров Х.Г.
ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА 156

УД-II-3 Золотовский Б.П., Павленко П.П., Лукьянчиков И.И., Кулешова Т.А.
РАЗРАБОТКА РОССИЙСКИХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОЙ ОСУШКИ И ОТБЕНЗИНИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА 158

УД-II-4 Ефремов В.Н., Голосман Е.З.
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАНИРОВАНИЯ 160

УД-II-5 Третьяков В.Ф., Матышак В.А.,Голосман Е.З., Лермонтов А.С.
ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА 162

УД-II-6 Трошина В.А., Голосман Е.З., Козлова И.В., Нечуговский А.И., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Залозная Л.А., Вейнбендер А.Я., Головков В.И., Гречишкин А.В., Шкитина В.И.
СОЗДАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА ГТТ 164

УД-II-7 Резниченко И.Д., Комиссаров А.В., Бочаров А.П., Целютина М.И.
ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ, ПРОВЕДЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИЙ И ТЕХНИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА 166

УД-II-8 Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Пашков В.В. Затолокина Е.В., Белый А.С.
ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА СЕРИИ ПР 167

УД-II-9 Шарова Е.С., Полубоярцев Д.С., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.
НОВЫЙ СПОСОБ ТЕСТИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ 169

УД-II-10 Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Выходцев А.В., Иванчина Э.Д.
МОНИТОРИНГ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА УСТАНОВКАХ Л-35-6/300 И Л-35-8/300 НК НПЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ 171

УД-II-11 Шашков А.Ю., Комова З.В., Данилова Л.Г., Голосман Е.З.
КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРА 173

УД-II-12 Цветков О.Н.
СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИ-*α*-ОЛЕФИНОВ 175

УД-II-13 Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В.
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ 176

УД-II-14 Карасева Т.В., Калинченко Ф.В., Вакуленко А.Л., Бережной Л.Л., Курилов А.В., Селезнев С.В., Серегин А.В., Ковальский В.А.
АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ 178

УД-II-15 Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Голосман Е.З., Егоров М.А., Степанов Е.Н.
ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА 180

СЕКЦИЯ III: ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

УД-III-1 Покусаева Я.А., Коклин А.Е., Богдан В.И., Казанский В.Б.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ Н-МОРДЕНИТА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *Н*-ПЕНТАНА И ЕГО РЕГЕНЕРАЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ 182

УД-III-2 Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А.
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-БУТАНА 184

УД-III-3 Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Тихомиров Е.П., Зайцева Н.А., Молчанов В.В., Зайковский В.И., Бухтияров В.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Au/Al_2O_3 И Au/C В УСЛОВИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 186

УД-III-4 Ровенская С.А., Островский Н.М.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 188

УД-III-5 Симонов А.Д., Языков Н.А.
СНИЖЕНИЕ ИСТИРАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ 190

УД-III-6 Молчанов В.П., Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Валецкий П.М., Цветкова И.Б., Бронштейн Л.М.
СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ 191

УД-III-7 Седов И.В., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Кнерельман Е.И., Шунина И.Г., Божок В.П.
ПУТИ ЭВОЛЮЦИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО В ОТСУТСТВИЕ МОНОМЕРА 193

УД-III-8 Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В., Ечевский Г.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ W/HZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА 195

УД-III-9 Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я.
ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ Ru, Rh, Pt КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ CO 197

УД-III-10 Крылов В.А., Рабинович Г.Л., Тишкина О.Б., Парпуц О.И.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА ПРИ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ НА УСТАНОВКЕ 199

УД-III-11 Кузнецов Б.Н.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ И БИОМАССЫ 200

УД-III-12 Молчанов В.В., Кашкин В.Н., Пахомов Н.А., Парахин О.Н.
ПРИЧИНЫ ЗАКОКСОВАНИЯ РЕАКТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗО-БУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ.....202

УД-III-13 Баженов Ю.П., Ильин В.М., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И., Сайфуллина А.А.
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОКСИДНОГО ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА К-24И ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОМ РЕАКТОРЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ.....204

СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

УДМ-1 Зотов Р.А., Молчанов В.В., Гойдин В.В., Мороз Э.М., Володин А.М.
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....206

УДМ-2 Бухтиярова М.В., Иванова А.С., Литвак Г.С., Плясова Л.М.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ *M* НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕКСТУРЫ ГЕКСААЛЮМИНАТОВ: $Sr(La)M_xAl_{12-x}O_{19}$.....208

УДМ-3 Калинина В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА.....210

УДМ-4 Воропаев И.Н., Симонов П.А., Романенко А.В., Холодович А.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....212

УДМ-5 Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ.....214

УДМ-6 Барбашова П.С., Дерлюкова Л.Е., Ануфриева Т.А., Добровольский Ю.А.
ОКСИДНЫЕ ХРОМКОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СО.....216

УДМ-7 Дементьева Е.В., Ламберов А.А., Шатохина Е.В.
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОРМОВАНИЯ ПАСТЫ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ.....217

УДМ-8 Елумеева К.В., Тимофеева М.Н., Гогина Л.В., Коваленко О.Н.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА ДЛЯ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА.....218

УДМ-9 Воронцова О.А., Лебедева О.А.
СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ, УСТОЙЧИВЫХ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ.....220

УДМ-10 Трусова Е.А., Трутнев Н.С., Дегтярева С.В., Мортиков Е.С., Писарев С.А., Пуряева Т.П., Коган В.М.
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИОЭФФЕКТА.....221

УДМ-11 Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Кригер Т.А., Рудина Н.А., Сапутина Н.Ф.
ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЮ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ 223

УДМ-12 Шуваева М.А., Литвак Г.С., Варнек В.А., Бухтиярова Г.А.
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НАНЕСЕННОГО ТИПА ИЗ РАСТВОРА $FeSO_4$: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ 225

УДМ-13 Ламберов А.А., Башева И.А., Ситникова Е.Ю.
ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА СТРУКТУРУ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-БУТИЛЕНОВ 227

УДМ-14 Гликин М.А., Гликина И.М., Кудрявцев С.А.
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ 228

УДМ-15 Калинкин П.Н., Коваленко О.Н., Платонов О.И., Рослый А.Ю.
АКТИВНОСТЬ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ 230

УДМ-16 Ламберов А.А., Егорова С.Р., Галимзянова Л.Р., Ильясов И.Р., Качаева Н.В.
ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА 232

УДМ-17 Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Шатохина Е.В., Дементьева Е.В., Гильмуллин Р.Р., Герасимов Д.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ В ИЗОПРЕН В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ 234

УДМ-18 Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Гликин М.А., Зубцов Е.И., Кушнаренко А.И.
ПИРОЛИЗ В ЖИДКОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ – ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЯ 236

УДМ-19 Аликин Е.А., Волков А.С., Рычков В.Н., Порсин А.В., Данченко Н.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ $Ce_XM_{1-X}O_2$ (M=Zr, Pr, Nd, Gd), ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ И ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ 238

УДМ-20 Яковлева И.С., Надеев А.Н., Исупова Л.А.
МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ МАНГАНИТА ЛАНТАНА $LaMnO_3$ 239

Авторский указатель I тома 240

Содержание I тома 243

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

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

Сборник тезисов докладов
Том I

Под редакцией чл.-корр. РАН Р.А. Буянова

Составитель:	Л.Я. Старцева И.Ю. Мутас
Технический редактор:	Е.Л. Михайленко
Компьютерная обработка:	Ю.В. Климова
Обложка:	Н.Ф. Потеряева

Подписано в печать 15.07.2008 Формат 60x84/8

Печ. л. 32,0 Заказ 63 Тираж 250

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090