

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 II**

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.



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 |

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. Гальберг 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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ I:

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И
ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**

СД-I-1 ÷ УД-I-63

СЕКЦИЯ II:

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ:
ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ**

СД-II-1 ÷ СД-II-19

СЕКЦИЯ III:

ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

СД-III-1 ÷ СД-III-32

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ – НОВЫЙ ТИП КАТАЛИЗАТОРОВ
В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ**

Абаев В.Т., Сабанов В.Х., Чигорина Т.М., Арутюнянц А.А.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,

Северная Осетия, Владикавказ

E-mail: tchigorina@mail.ru

Катализатор является одним из важнейших компонентов вулканизирующей системы, позволяющий влиять на скорость вулканизации, характер формирующей сетки, температуру и глубину отверждения, а также позволяющий получать композиции с нужным набором физико-химических характеристик.

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения платиновой группы с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам - комплексные соединения платины, палладия и родия бензонитрильного типа.

Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидросилилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами, винилсилоксанами. Композиции на основе винилсилоксановых каучуков, отвержденные комплексами платины с редокс-лигандами, дают легкие пики восстановления. При фрагментации катион-радикал – силан происходит меньшее выделение водорода в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера).

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала низкомолекулярного силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию иона силикония. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

Используя синтезированные высокоактивные катализаторы - комплексные соединения металлов платиновой группы с редокс-лигандами – получены композиции с высокой жизнеспособностью, скоростью вулканизации, высокими диэлектрическими

СД-1-1

параметрами; с низкой температурой отверждения ($90^{\circ} - 60^{\circ} \text{C}$). Преимущество синтезированных катализаторов – возможность многократного их использования; отсутствие самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры, что наиболее важно для промышленных условий.

Отмечено, что новый катализатор гидросилилирования – семихинолят родия – не вызывает коррозии металлических изделий.

Физико-механические и электрические характеристики разработанных полиметилвинилсилоксановых композиций ускоренной вулканизации:

- условная прочность, МПа – 1,5-5,0;
- относительное удлинение -100-150 %;
- модуль упругости, МПа – 1,7-2,2;
- тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6 \text{ Гц} - 5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 106 Гц – 3-3,5.

Установление корреляционных зависимостей между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы, материалы на их основе найдут применение в изделиях электронной техники.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Алтынбекова К.А., Жармагамбетова А.К., Омаров Д.Т.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
E-mail: zhalima@mail.ru*

Разработка новых методов получения катализаторов для работы в мягких условиях по-прежнему заслуживает пристального внимания. В этом отношении представляют интерес синтетические полимер-металлические комплексы (ПМК). В основном, эти системы гомогенны и относительно неустойчивы, что ограничивает их применение. Закрепление ПМК на неорганические носители повышает устойчивость и селективность катализаторов. Наличие полимерных лигандов способствует формированию на носителях наноразмерных частиц металла.

Нами разработаны катализаторы на основе ПМК хрома (III), способные селективно окислять циклогексан до спирта и кетона в мягких условиях. Селективность 2%Cr-ПЭГ/ZnO при 40° С по циклогексанону составляет 92.8 %. Катализаторы обладают хорошей стабильностью (ТОН=650).

Метод приготовления основан на модифицировании оксида цинка раствором ПЭГ-1000 с последующим равномерным закреплением активной фазы хрома, источником которого служит соль $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Роль носителя заключается в гетерогенизации системы и стабилизации ПМК. Катализаторы готовятся при комнатной температуре.

Комплексом физико-химических методов исследования (растровая и проявительная микроскопия, ЭПР, РФА) изучена структура и морфология синтезированных катализаторов, показано формирование наноструктурных катализаторов при модифицировании поверхности оксидных носителей полимерами. Установлено, что на модифицированном ПЭГ катализаторе наблюдается формирование монодисперсной активной фазы хрома с размерами частиц до 3 нм, равномерно распределенных по поверхности оксида цинка. Введение высокомолекулярных соединений в состав катализаторов повышает их стабильность и активность, предотвращает вымывание активных частиц с поверхности носителя и их агрегацию.

СД-1-2

На микрофотографиях образца с полимером показаны обширные скопления частиц, имеющие размеры до 3 нм.

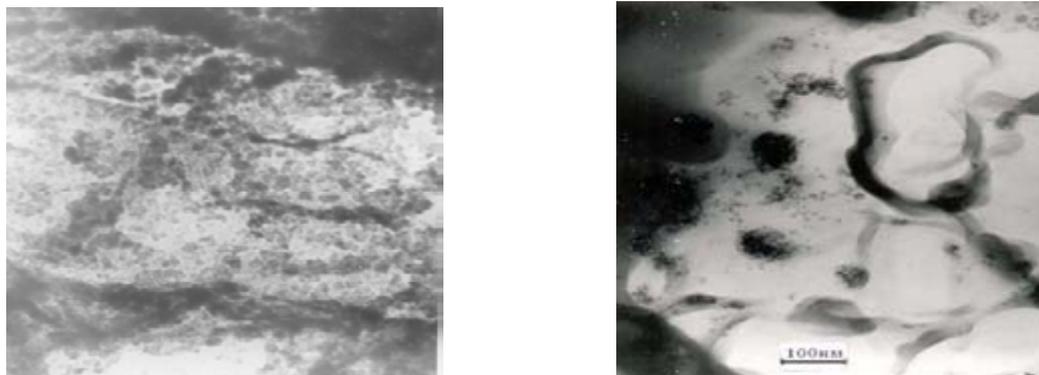


Рисунок - Микрофотографии 2%Cr-ПЭГ/ZnO образцов
Увеличение 120 000

Выявлены оптимальные технологические параметры приготовления монометаллических хромсодержащих полимермодифицированных катализаторов (температура, скорость перемешивания, длительность процесса адсорбции компонентов каталитической системы на носителе, растворитель).

Таким образом, разработан способ приготовления наноструктурных полимерметаллических хромсодержащих катализаторов, эффективных и стабильных для селективного окисления циклогексана в мягких условиях.

Литература:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.- М.: Химия, 2000 – 672 с.
2. Пред. патент РК №17534, опубликовано бюл. № 7 14.07.2006 г. Катализатор для получения циклогексанона. Омаров Д.Т., Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А.

ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА «КЛАУС» НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Артемова И.И., Зинченко Т.О.¹, Пантелеев Д.В.², Молчанов С.А.², Золотовский Б.П.

ООО «ВНИИГАЗ», Московская область, п. Развилка

¹*ООО «ВУНИПИГАЗ», Оренбург*

²*ООО «Оренбурггазпром», Оренбург*

E-mail: iartemova@yandex.ru

Первые отечественные катализаторы процесса «Клаус», применяемые в промышленности, были разработаны сотрудниками Института катализа СО РАН более 20 лет назад.

Как известно, в настоящее время перед газовой и нефтеперерабатывающей промышленностью стоит проблема увеличения степени превращения серы из серосодержащих компонентов газовой среды. Для ее решения необходимо разработать новые высокоэффективные катализаторы, которые наряду с высокой активностью в реакции Клауса должны обладать более высокой гидролизующей способностью сераорганических соединений, таких как COS и CS₂.

В докладе представлен материал по влиянию добавок и способов введения оксидов щелочноземельных металлов в оксид алюминия на каталитическую активность в реакции гидролиза CS₂. Показано, что введение 1,0÷2,0 % оксидов Me²⁺ приводит к увеличению активности алюмооксидного катализатора в реакции гидролиза и обеспечивает 99 % степень превращения CS₂.

На рис. 1 представлена зависимость степени гидролиза сероуглерода от температуры проведения реакции для различных катализаторов, из которой видно, что при прочих равных условиях активность нового алюмооксидного катализатора приближается к активности катализатора на основе оксида титана марки CRS-31.

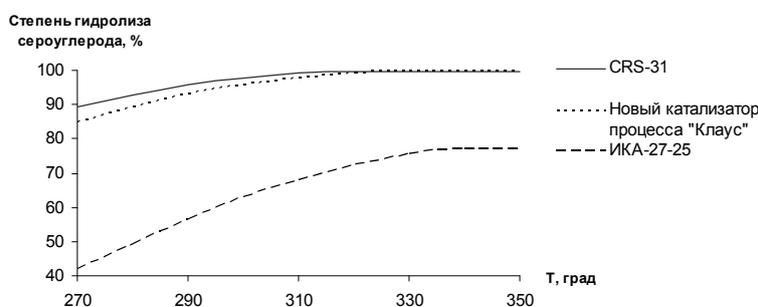


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза сероуглерода от температуры проведения реакции для различных катализаторов

СД-1-3

Определен оптимальный состав катализатора и установлено, что введение в его состав оксидов Me^{2+} в процессе приготовления в количестве $> 3,0 \%$ приводит к растрескиванию гранул. Высказано предположение, что это обусловлено различным изменением плотности образцов при формировании оксидов из гидроксида алюминия и гидроксоалюминатов, которые образуются на стадиях приготовления нового катализатора.

В таблице 1 представлены свойства образцов алюмооксидных катализаторов, приготовленных различными способами (образцы, приготовленные 2 и 3 способом, содержат примерно одинаковое количество оксидов Me^{2+}):

1. Гранулированием продукта ТХА со связующим раствором (без добавления Me^{2+});
2. Сухим смешением продукта ТХА и промотора перед стадией механохимической активации;
3. Гранулированием продукта ТХА с суспензией промотора.

Таблица 1.

Способ приготовления катализатора	Физико-химические характеристики катализатора				
	Величина удельной поверхности, m^2/g	Насыпная плотность, g/cm^3	Суммарный объем пор, cm^3/g	Прочность на раздавливание, МПа	Потери при прокаливании, %
1	260	0,78	0,50	12,0	6,5
2	270	0,75	0,51	10,0	6,0
3	295	0,72	0,55	8,5	4,0

Из таблицы 1 видно, что метод приготовления катализатора позволяет варьировать его свойства.

Также в докладе отмечены различия в каталитической активности образцов катализаторов, представленных в таблице 1, что объясняется глубиной взаимодействия компонентов при приготовлении катализаторов.

Новый алюмооксидный катализатор процесса «Клаус» прошел опытно-промышленные испытания на Оренбургском газоперерабатывающем заводе.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СПЛАВА Co-W В ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ

Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: Bairachnaya@bigmir.net*

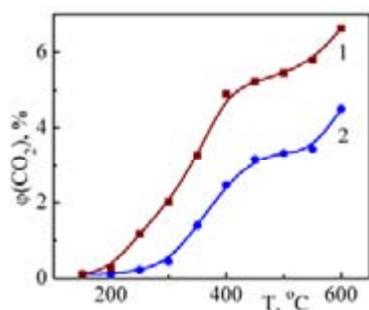
Ужесточение норм очистки газовых выбросов на фоне возрастающего количества автотранспорта и увеличения стоимости платинидов, используемых в нейтрализаторах вредных эмиссий, привело к необходимости создания материалов, способных эффективно заменить металлы платиновой группы в каталитических конверторах, обеспечив удовлетворительную степень доокисления CO и углеводородов при сравнительно низкой себестоимости.

Ранее выдвинутая гипотеза позволяет прогнозировать каталитические свойства сплавов как аддитивного, так и синергетического, с точки зрения каталитической активности, типов [1]. В данной работе представлены результаты тестирования уровня каталитических свойств покрытий синергетическими сплавами Co-W разного состава в реакции беспламенного окисления бензола.

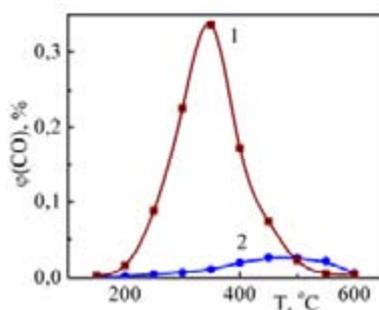
Покрытия Co-W получали электрохимическим осаждением импульсным током из цитратного электролита на подложках из H80X20 [2, 3]. Химический состав осадков определяли рентгенофлуоресцентным методом. Тестирование каталитической активности осуществляли в проточном реакторе при различных скоростях потока – 20 000 и 40 000 ч⁻¹. На вход реактора подавали смесь бензола и воздуха в соотношении 1:6 и 1:12. Состав газовой смеси на выходе анализировали при помощи хроматографа ОКСИ 5М-5.

Результаты испытаний свидетельствуют, что наибольшая полнота окисления бензола достигается на покрытии сплавом Co-W оптимального, с точки зрения каталитической активности в модельной реакции электролитического выделения водорода, состава: $\omega(W)=30$ масс. % (далее – Co-W30), для которого $\varphi_{\max}(CO_2)=6,6$ об. %, в то время как для покрытия Co-W с $\omega(W)=14$ масс. % (далее – Co-W14) наибольшее содержание CO₂ составляло 4,5 об. % (Рис. 1, а). Температура зажигания сплава Co-W30 находится на уровне 230 °С, по сравнению с 320 °С для Co-W14 (Рис. 1, б).

Степень превращения X(CO) на покрытиях Co-W30 и Co-W14, составляющая 96-99 % и 93-100 % соответственно при $w=20\ 000$ ч⁻¹, при увеличении w до 40 000 ч⁻¹ несколько уменьшается: 91-98 % на Co-W14 и 86-98 % – на Co-W30 (Рис. 2).



а



б

Рис. 1. Температурные зависимости объемного содержания CO_2 (а) и CO (б) в выходящих газах при беспламенном окислении бензола на каталитических материалах: 1 – Co-W30; 2 – Co-W14.

Скорость потока $w=20\,000\text{ ч}^{-1}$

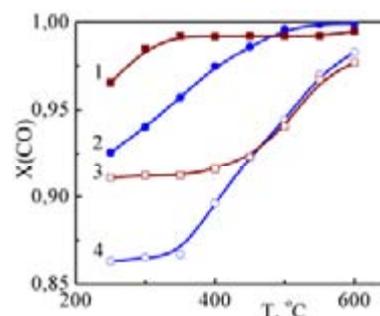
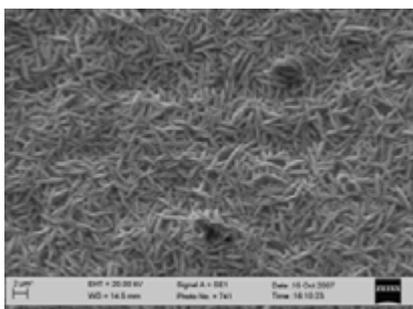
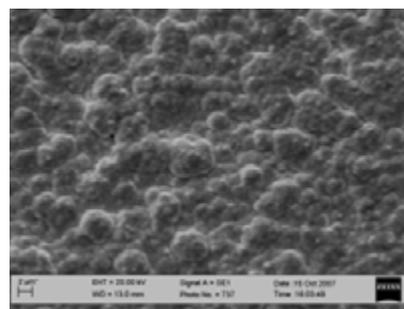


Рис. 2. Степень превращения CO в CO_2 : 1, 3 – на Co-W14; 2, 4 – на Co-W30 при $w=20\,000\text{ ч}^{-1}$ (1, 2) и $40\,000\text{ ч}^{-1}$ (3, 4)

Исследование микроструктуры поверхности сплавов (Рис. 3) позволяет объяснить возрастание каталитической активности формированием, при увеличении содержания вольфрама в составе покрытия, глобулярной неоднородной структуры, имеющей развитую поверхность.



а



б

Рис. 3. Микроструктура покрытий сплавами:

а – Co-W14; б – Co-W30.

Отмеченная высокая активность покрытий Co-W в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях является основанием для дальнейших испытаний синтезированных сплавов в качестве активного материала в каталитических нейтрализаторах газовых выбросов.

Литература:

1. Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д. и др. Электрохимический синтез каталитически активных систем // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». – С-Пб. – 2007. – С. 151-153.
2. Ved M., Shtefan V., Bairachnaya T. et al. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition // Functional materials. – 2007. – № 4. – P. 580-584.
3. Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys // Functional materials. – 2007. – № 3. – P. 395-400.

О ДИСПЕРСНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Бакаев А.Я.

ООО «Щелковский катализаторный завод», Щелково

E-mail: Catalyst@flexuser.ru

Повышенный интерес к нанотехнологиям свидетельствует о том, что наука делает еще один шаг к познанию законов природы, а именно, познанию мира микрочастиц. Высокодисперсные системы обладают особыми поверхностно-избыточными свойствами, обусловленными некомпенсированными связями поверхностных атомов [1]. Высокая поверхностная энергия первичных частиц является причиной изменения физико-химических свойств вещества, например, с увеличением дисперсности снижается в несколько раз температура плавления [2]. Однако при формировании первичной частицы не поверхностная энергия определяет форму кристалла, а энергия кристаллической решетки W .

Не все вещества могут быть в высокодисперсном состоянии (3-10 нм) при нормальных условиях. Так, NaCl, осажденный специальным методом, имеет минимальный размер первичных частиц около 1 мкм.

В развитие представлений академика Ферсмана А.Е. [3] сделано предположение, что минимальный размер первичной части определяется величиной энергии кристаллической решетки вещества. На рисунке показана зависимость дисперсности, выраженная в величине поверхности m^2/cm^3 от величины энергии кристаллической решетки вещества, kJ/cm^3 . Ниже граничной линии дисперсности возможно существование при нормальных условиях вещества как субстанции.

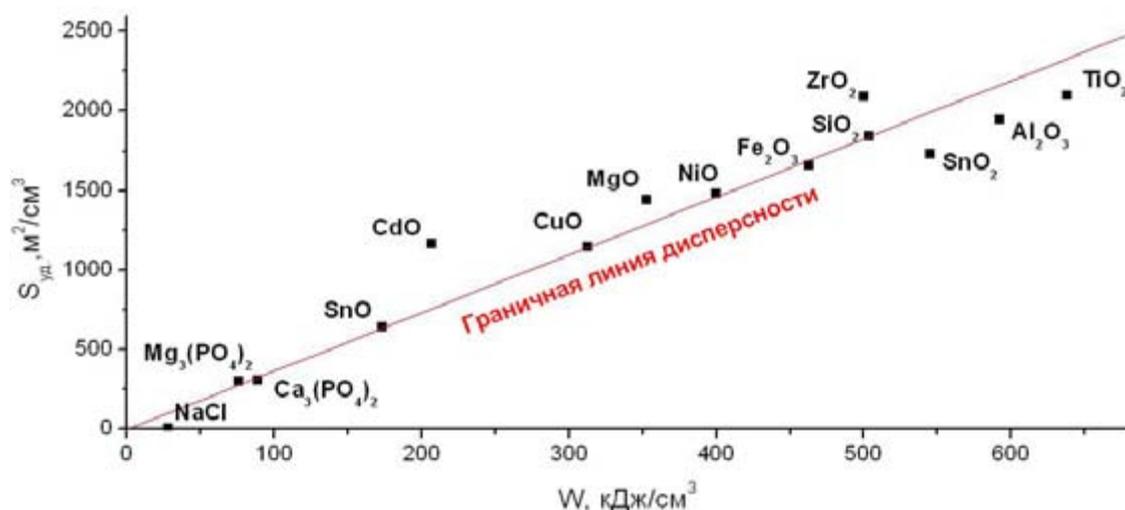


Рис. Зависимость величины удельной поверхности от энергии кристаллической решетки веществ.

СД-1-5

Максимальная дисперсность вещества может быть рассчитана по эмпирической формуле

$$S_{\max} = 3,65 \cdot W / M \cdot \rho, \text{ м}^2/\text{г}$$

где: W – энергия кристаллической решетки, кДж/моль;

M – молекулярный вес, а ρ – плотность вещества, г/см³.

Итак, геометрическая форма и размер первичной частицы определяется величиной энергии кристаллической решетки вещества. Предложена эмпирическая формула для расчета максимальной величины поверхности веществ.

Литература:

1. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004.
2. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М. Металлургия, 1972, с.293.
3. Ферсман А.Е., Геохимия, т.3, Л., ОНТИ-Химтеорет, 1937.

Co-Mn-КАТАЛИЗАТОРЫ НА АЛЮМОКАЛЬЦИЕВОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В.П., Джанджгава Р.В., Картвелишвили Д.Г.

Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе, Тбилиси, Грузия

E-mail: vbakhtkat@yahoo.com

Реакция углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа



привлекает большое внимание исследователей. Утилизация углекислого газа и получение смеси H_2 и CO пригодной для синтеза жидких топлив и других технически ценных продуктов приобретает всё более актуальное значение. Наиболее часто для этого процесса применяют Ni-содержащие катализаторы. В работе [1] показано, что во время реакции (1) на Co-содержащих катализаторах откладывается гораздо больше углерода, чем на Ni-содержащих системах, однако эти углеродные отложения не изменяют их высокую каталитическую активность.

Для паровой конверсии метана



и парциального окисления метана кислородом



был разработан Co-Mn катализатор на модифицированном оксидом кальция алюмооксидном носителе. Было показано [2], что присутствие оксидов марганца придаёт стабильность катализатору к зауглероживанию. В исследованиях авторов [3], была установлена эффективность марганецсодержащих систем (Ni-Mn, Cr-Mn) в реакциях углекислотной конверсии алканов C_1 - C_3 в синтез-газ, объясняемая активацией CO_2 на поверхности MnO. Во время реакции не происходит накопление кокса на поверхности образцов, что характерно для металлических катализаторов.

В реакции углекислотной конверсии метана была изучена активность Co-Mn-катализатора следующего состава, масс. %: Al_2O_3 +10,0-15,0 CaO; Co-Mn- 6,0-8,0. Модифицированный оксидом кальция носитель Al_2O_3 (марки А-1) после прогрева при 1250-1300 °С (2 часа) содержит в виде основных фаз: α - Al_2O_3 , 3CaO, 5 Al_2O_3 и CaO·2 Al_2O_3 . Весовое соотношение Co:Mn в катализаторе равно 4:1. Поверхность образцов - 20,0-30,0 м²/г, суммарный объем пор - 0,20-0,30 см³/г. Активность

СД-I-6

катализатора изучалась в проточном кварцевом реакторе ф-15мм, объём катализатора -1 см³ (1г), размер гранул - 0,20-0,25 мм. Объёмную скорость потока газа по метану варьировали от 1000 до 7000 ч⁻¹. Соотношение CH₄:CO₂ составляло - 1,0-1,5. Состав исходных смесей и продуктов реакции анализировали на хроматографе "Газохром 3101". Содержание газов в смеси определяли методом абсолютной калибровки.

Согласно полученным данным, при объёмной скорости по метану - 4000 ч⁻¹, в интервале температур 750-900 °С полученный конвертированный газ имеет следующий состав, %об.: H₂ - 43,0-44,0; CO - 44,5-45,0; CH₄ - отсутствие, CO₂ - 11,0-12,5. Селективность конверсии по метану – 100 %. При продолжительности опытов более 50 часов, отложение углерода на поверхности катализатора не наблюдалось.

Литература

1. А.А. Фирсова, Ю.П. Тюленин, Т.И. Хоменко, В.Н. Корчак, О.В. Крылов. Кинетика и катализ. 2003, том 44, №6, с. 893-901.
2. R. Janigava, V. Bakhtadze, V. Mosidze. Bulletin of the Georgian Academi of Sciences, 1999, 159, 1, p. 93-95.
3. С.Р. Мирзабекова, А.Х. Мамедов, О.В. Крылов. Кинетика и катализ. 1997, том 38, №5, с. 713-719.

ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ C₂-C₄ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

**Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Яшина О.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.,
Китаев Л.Е.¹, Ющенко В.В.¹, Воронина З.Д.**

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

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: biryukova1984@yandex.ru

Получение низших олефинов через метанол и диметиловый эфир реализовано несколькими компаниями на цеолитах ZSM и SAPO (фирмы Mobil процесс МТО «метанол в олефины», UOP и Norsk Hydro, и Lurgi). Однако на этих катализаторах, несмотря на высокую конверсию метанола и диметилового эфира, селективность по низшим олефинам составляет 75-80%, причем доля олефинов C₄ очень высокая. В промышленности наиболее востребованными являются этилен и пропилен. Данная работа посвящена разработке катализаторов селективного получения низших олефинов C₂-C₃. За основу был взят цеолит НЦВМ, который является отечественным аналогом цеолита ZSM-5.

Показано, что состав продуктов, образующихся при конверсии ДМЭ, определяется как совокупностью режимных параметров процесса (Т, Р, скорость подачи сырья) и соотношением компонентов сырья, так и составом используемого цеолитсодержащего катализатора.

Как известно, НЦВМ обладает большим количеством сильных кислотных центров, в то время как для селективного получения олефинов C₂-C₃ необходимо преобладание кислотных центров средней силы. Варьирование состава и содержания компонентов каталитической системы, которые обеспечивали снижение общей кислотности катализатора и одновременное повышение доли кислотных центров средней силы, позволило обеспечить высокую селективность по C₂⁻, C₃⁻. Так, при введении в состав катализатора таких элементов как La и Zr в соотношении 1:1 позволяет повысить селективность по низшим олефинам до 90%. Результаты каталитических испытаний сопоставлены с кислотными свойствами образцов, изученными методом температурно-программированной десорбции аммиака, и получены соответствующие корреляции.

СД-1-7

При исследовании механизма конверсии ДМЭ в олефины было установлено, что первичным продуктом в этом процессе является этанол, который в условиях реакции может образовываться либо через изомеризацию ДМЭ, либо через гомологизацию метанола. Модифицирование разработанных катализаторов каталитически активными компонентами образования этанола из ДМЭ позволило не только поднять селективность по $C_2^=$, $C_3^=$ (свыше 80%), но и варьировать соотношение C_2/C_3 .

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИСУЛЬФИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Богомазова Н.В., Комар Д.М., Шишкин Н.Я., Мирончик Е.В.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: n1@tut.by

Получены и исследованы электрокаталитические покрытия на основе электроосажденного никеля, содержащие оксисульфидные включения никеля и молибдена.

Электрохимическое осаждение покрытий проводили из растворов сульфата никеля и/или тиосульфата натрия, и/или молибдата натрия при плотности тока 2-4 А/дм² и температуре 353 К.

Данные рентгенофазового анализа указывают, что покрытия, осаждённые из растворов содержащих Na₂S₂O₃, в качестве включённой серосодержащей фазы содержат Ni₃S₂, т.е. смешанный сульфид NiS·Ni₂S. Присутствие одновалентного никеля в катодном композиционном покрытии подтверждает двухстадийность процесса восстановления ионов Ni⁺² из использованных растворов при конкурирующем восстановлении ионов S₂O₃⁻² и H⁺. Порог чувствительности рентгенофазового анализа для включенной фазы Ni₃S₂ в наших экспериментах преодолевался в случаях, когда концентрация тиосульфата в электролите составляла не менее 0,02 моль/л. Обнаружено, что с повышением плотности тока, содержание сульфидных включений увеличивается вплоть до образования практически сплошного слоя на поверхности электрода, что является нежелательным с точки зрения электрокаталитических и электропроводящих свойств покрытия. Включения гидроксидов никеля на поверхности наиболее сильно проявлялись при интенсивном выделении водорода, которое сопровождается подщелачиванием приэлектродного пространства.

Для всех полученных электродов исследовалась их электрокаталитическая активность в процессе выделения водорода из раствора 0,1 М NaOH. Зафиксировано, что увеличение соотношения сульфата Ni и тиосульфата Na вплоть до 10-тикратного избытка NiSO₄, немонотонно влияет на потенциал выделения водорода. Наиболее низкий потенциал выделения водорода при плотности тока 150 мА/см² зафиксирован

СД-1-8

при соотношении $\text{NiSO}_4:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=5:1$. При варьировании концентрации тиосульфата натрия в растворе установлено, что наименее электроотрицательный потенциал соответствует электродам, осаждённым из 0,02 М по тиосульфату натрия электролита. Варьирование плотности тока осаждения покрытия показало, что наибольшей электрокаталитической активностью обладают покрытия, сформированные при плотности тока 3 А/дм². Понижение плотности тока уменьшает содержание сульфидной фазы в композите, а ее повышение - к характерному дефекту подгорания покрытия (склонность к дендритообразованию и охрупчиванию покрытий).

Нами зафиксировано, что покрытие, состоящее только из молибденсодержащей фазы (возможно присутствие оксидно-сульфидных соединений молибдена) проявляет наиболее низкую активность в процессе выделения водорода. При этом образующийся на подложке осадок характеризуется высокой пористостью и низкой адгезией к стальной основе. Осаждение такого покрытия проходило с низким выходом по току. Вместе с тем, присутствие молибденсодержащей фазы в композиционном никелевом покрытии повышает активность последнего. Причем, зафиксировано, что увеличение времени осаждения композиционного активного покрытия с 30 до 60 минут приводит к увеличению плотности тока выделения водорода.

Полученные нами электроды были апробированы при гальваностатических испытаниях в электролизной ячейке с помощью хроновольтметрических измерений. Самую высокую стабильность продемонстрировал никелевый электрод, однако в этом случае абсолютное значение напряжения не было минимальным. Наименьшее напряжение зафиксировано для электрода с покрытием, включающим, кроме никеля, оксисульфидные включения никеля и молибдена. Напряжение этого электрода в течение нескольких минут электролиза увеличилось на 5 % и далее оставалось стабильным. Нами были проведены также исследования сетчатых электродов из нержавеющей стали без покрытия и с покрытием на основе никеля. Сравнение данных для электродов с сопоставимыми габаритными размерами указывает на существенное уменьшение (на 20 %) напряжения на ячейке до 2,1 В при использовании сетчатых электродов.

Таким образом, полученные данные позволяют выбрать в качестве наиболее перспективного материала для электролизера получения водорода сетчатый электрод с активным покрытием на основе никеля, включающим оксидно-сульфидные включения никеля и молибдена.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ni-, Cu – СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

Васильева М.С., Руднев В.С.¹, Устинов А.Ю.¹, Складенко О.Е., Кондриков Н.Б.

Дальневосточный государственный университет, Владивосток

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: sol@chem.dvgu.ru

Оксиды переходных металлов широко используются в качестве катализаторов в реакциях окисления. Традиционным способом получения оксидных систем на металлических носителях является термическое разложение соответствующих солей на предварительно подготовленной металлической основе. Ранее показано, что каталитически активные оксидные системы на металлах можно получать методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) (оксидирование в условиях действия электрических разрядов). Однако в ряде случаев происходит снижение каталитической активности сформированных ПЭО-систем, что, по-видимому, связано с изменением состава поверхностных слоев и их морфологии в ходе каталитической реакции. Одним из путей повышения активности и стабильности ПЭО-слоев может быть их дополнительная обработка, в частности пропитка в растворе солей переходных металлов, соединения которых обладают определенной каталитической активностью в окислительных процессах. В настоящей работе изучены состав и каталитические свойства в реакции окисления СО в СО₂ Ni-, Cu-содержащих оксидных систем на титане, полученных как ПЭО-методом, так и таких ПЭО-слоев, дополнительно пропитанных в водных растворах нитратов меди и никеля с последующим отжигом.

Ni-, Cu-содержащие ПЭО-слои на титане формировали в электролите РВW [1] с добавлением 25 г/л Ni(CH₃CO)₂ и 5 г/л Cu(CH₃COO)₂ при постоянной плотности тока $i=0,1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 10 мин. Полученные оксидные системы пропитывали в растворе $n\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:n\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 1:1$ и отжигали 4 часа при $t=500^0$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа ПЭО-слои на титане, как до пропитки, так и после содержат оксид титана TiO₂ в модификации рутил и анатаз и оксид никеля NiO.

Каталитические исследования (рисунок) показали, что Ni-, Cu-содержащие ПЭО-слои на титане имеют достаточно низкую каталитическую активность (кривая 1, рис.),

СД-1-9

которая еще больше уменьшается при повторных циклах каталитических исследований. Дополнительная пропитка ПЭО-пленок в растворе, содержащем нитраты никеля и меди, приводит к значительному повышению каталитической активности исследуемых образцов (кривая 2, рис.), которая практически не изменяется в повторных исследованиях.

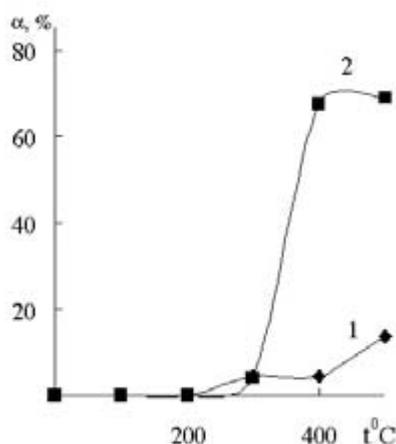


Рис. Зависимость степени превращения CO в CO₂ (α, %) от температуры реакции (t, °C) для: 1 – ПЭО-образцов, 2 – ПЭО-образцов, дополнительно пропитанных в растворе, содержащем нитраты меди и никеля, и прокаленных при t=500 °C.

Согласно данным рентгеноэлектронной спектроскопии в поверхностных слоях Ni-, Cu-содержащих оксидных ПЭО-слоев содержится достаточно большое количество фосфора, а также в них обнаружены натрий, медь, никель, титан. После пропитки и отжига исследуемых образцов состав их поверхности существенно меняется, увеличивается содержание меди и никеля, в то время как титан, фосфор и натрий отсутствуют.

Таким образом, показано, что дополнительная пропитка Ni-, Cu-содержащих ПЭО-пленок на титане в растворе, содержащем нитраты никеля и меди, и последующий отжиг приводят к изменению состава поверхностных слоев исследуемых образцов и значительному повышению их каталитической активности и стабильности.

В докладе также представлены результаты изучения состава, строения поверхности и каталитической активности модифицированных путем пропитки Ni-, Cu-содержащих ПЭО-слоев, сформированных в ряде других электролитов.

Литература:

1. Патент РФ № 1783004. Способ микродугового оксидирования вентиляных металлов и их сплавов / Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И. Опубл. 23.12.92. Бюлл. № 47.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ZrO_2/SiO_2 **Витер В.Н.***Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина**E-mail: wyter@rambler.ru.*

Материалы ZrO_2/SiO_2 привлекают значительное внимание как перспективные кислотные катализаторы. Рядом исследований было установлено, что их кислотные свойства в значительной мере зависят от степени однородности распределения ZrO_2 и SiO_2 на “молекулярном” уровне. В случае выделения ZrO_2 в отдельную фазу на его поверхности возникают основные центры, что резко ухудшает каталитическую активность. Это ставит довольно жесткие требования к методам получения данных материалов. Известные способы синтеза ZrO_2/SiO_2 имеют целый ряд недостатков. В большинстве из них применяются дорогие, труднодоступные и токсичные виды цирконийсодержащего сырья: $Zr(OAlk)_4$, ацетилацетонат или формиат циркония. В случае применения более доступного и дешевого $ZrO(NO_3)_2$ метод синтеза значительно осложняется необходимостью гидротермальной обработки образцов в жестких условиях или сверхкритической сушки. В качестве прекурсоров были предложены также H_2ZrF_6 и H_2SiF_6 . Очевидным недостатком данного метода является необходимость использования токсичных и экологически опасных фторидов, которые в процессе синтеза переходят в газовую фазу и сточные воды. Таким образом, является актуальной разработка метода получения кислотных материалов ZrO_2/SiO_2 из более дешевых видов цирконийсодержащего сырья ($ZrO(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$) без применения фторидов и сложных технологических операций.

Был разработан метод получения кислотных катализаторов ZrO_2/SiO_2 с использованием $ZrOCl_2$ (или $ZrO(NO_3)_2$), который состоит в следующем. На первой стадии получали гель исходя из водно-спиртового раствора $ZrOCl_2$ и $Si(OEt)_4$ в присутствии HNO_3 . Соотношение вода : спирт 1 : 4. Гидролиз $Si(OEt)_4$ проводили при 60 °С на протяжении нескольких часов. Далее гель измельчали и выдерживали в атмосфере сухого аммиака при комнатной температуре на протяжении 5-20 часов. После этого образцы сушили при 120 °С, и прокаливали при 500 °С на протяжении 3 часов. С целью предотвращения растрескивания скорость нагрева образцов до

СД-I-10

заданной температуры составляла не более 2 °С/ мин. Молярную долю ZrO_2 изменяли от 10 до 60%.

В случае упразднения стадии обработки геля аммиаком, в синтезированных образцах присутствовало значительное количество обугленных органических веществ. Их выгорание не наблюдалось даже в результате прокаливания при 800 °С в атмосфере кислорода. Возможная причина данного явления состоит в следующем. Гидролиз групп $SiOEt$ является обратимым процессом и происходит не полностью. При нагревании остаточные оксиэтильные группы вступают в реакции конденсации, а образовавшиеся продукты обугливаются в закрытых порах и пустотах. Под действием аммиака в геле происходит образование нитрата аммония, который играет роль окислителя при дальнейшей термообработке.

В результате синтеза были получены белые рентгеноаморфные материалы с удельной поверхностью 200-450 м²/г и микропористой структурой. Было установлено наличие на поверхности центров с кислотностью -8.2 по Гаммету (при содержании ZrO_2 от 25 до 40% мол.). Активность данных материалов была исследована с помощью температурно-программируемой реакции конверсии 2-метил-3-бутин-2-ола. Наивысшая активность кислотных центров отмечена при содержании 33 % мол. ZrO_2 , что коррелирует с литературными данными. При увеличении или уменьшении содержания ZrO_2 в образцах их активность снижалась. Кроме того, для материалов, которые содержали 33 % мол. и более ZrO_2 , наблюдалось присутствие основных центров.

В ПМР спектре образца с содержанием ZrO_2 33 % мол. отмечено наличие двух пиков, что соответствует сигналам от протонов различных видов. Химический сдвиг для первого из них (около 1-2 м.д) характерен для протонов изолированных групп $SiOH$. Протоны с химическим сдвигом около 4-7 м.д. принадлежат группам $SiOH$, которые образуют водородные связи или группам $SiOHZr$.

Установлена каталитическая активность полученных материалов в процессе переэтерификации рапсового масла этанолом.

ДИНАМИКА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДА ЦИНКА В ПРОМЫШЛЕННОМ ПОГЛОТИТЕЛЕ СЕРОВОДОРОДА

Гартман В.Л., Сухоручкина Л.А., Боевская Е.А., Шкитина В.И.

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск

E-mail: vhart@yandex.ru

В основе очистки газов от сероводорода и других соединений серы, в основном, органических, поглотителями на основе оксида цинка лежит реакция между примесью сернистого соединения и высокодисперсным (так называемым «активным») оксидом цинка (АОЦ) [1]. Известно [2], что массовое отношение ZnS, образовавшегося в результате этого, к исходной массе поглотителя (так называемая «сероемкость») всегда меньше стехиометрического, и существует связь сероемкости с дисперсностью оксида цинка. В [3] было показано, что в промышленных условиях эксплуатации происходит рекристаллизация ZnO и, одновременно, снижение сероемкости поглотителя.

Целью данной работы было выяснение основного механизма рекристаллизации ZnO, а также механизма стабилизации его дисперсности в промышленном поглотителе. С этой целью были исследованы следующие образцы:

- 1 – промышленный поглотитель НИАП-02-05 (экструдаты Ø5 мм, содержащие, кроме АОЦ, 6% MgO);
- 2, 3 – порошки АОЦ, состоящие из частиц с основным размером 0,1 мкм и отличающиеся технологиями приготовления (исходный материал для получения экструдатов и таблеток промышленных поглотителей);
- 4 – экструдаты Ø5 мм, содержащие, кроме АОЦ, 3% графита;
- 5 – таблетки Ø6 мм, высотой 4,5 мм, того же состава, что и №4 (промышленный поглотитель НИАП-02-02).

Образцы прокаливались в муфельной печи при температуре 650 °С. В процессе прокаливания отбирались пробы, которые исследовались методом РФА на приборе ДРОН-3 для определения среднего

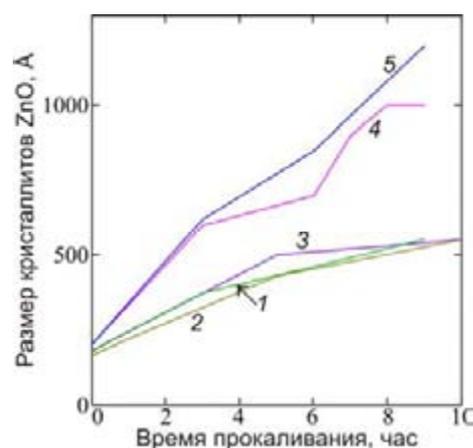


Рис. Зависимость дисперсности ZnO от времени при прокаливании.

СД-И-11

размера областей когерентности (размер кристаллитов ZnO) по Селякову-Шереру. Температура прокаливания (заведомо выше температуры промышленной эксплуатации) была подобрана так, чтобы рекристаллизация проходила заметным образом за время не более 10 часов.

Результаты приведены на рисунке. Кривые рекристаллизации образцов разделились на 2 группы: (1, 2, 3) и (4, 5). В первой ход рекристаллизации практически одинаков, во второй ZnO в таблетках рекристаллизуется несколько быстрее, чем в экструдатах идентичного состава, и в обоих образцах намного быстрее, чем в первой группе.

По полученным данным были оценены характерные времена рекристаллизации. Их значения приведены в таблице:

Номер образца	1	2	3	4	5
Характерное время рекристаллизации при 650 °С, час	8,4	8,9	8,3	5,9	5,3

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Рекристаллизация идет как путем спекания зерен в местах их контактов, так и путем слияния кристаллитов вследствие движения границ областей когерентности (плоских дислокаций), поскольку характерные времена рекристаллизации порошков, где зерна свободно расположены по отношению друг к другу, а контакты между ними, по которым бы могло происходить спекание, практически отсутствуют, примерно в полтора раза больше, чем у гранул (экструдатов и таблеток).
2. Оксид магния, вводимый в состав шихты для экструзии при приготовлении промышленного поглотителя, блокирует в процессе его эксплуатации спекание зерен ZnO в местах их контактов, никак не влияя на слияние кристаллитов, поскольку характерное время рекристаллизации экструдата с MgO (образец №1) близко к характерным временам рекристаллизации порошков и примерно в полтора раза больше, чем у экструдатов с графитом (образец №4), идентичных во всем остальном, кроме прочности. Это, в частности, подтверждает вывод [4] о том, что в процессе приготовления поглотителя MgO скапливается в местах контакта зерен ZnO, обеспечивая как его прочность, так и термостабильность сероёмкости.

Литература:

1. Зельвенский Я.Д., Герчикова С.Ю., Тр. ГИАП, вып. 2.–ГНТИХЛ–М.-Л. (1953) 132.
2. Hartmann V.L., Proc. Int. Conf. NITROGEN-2004, Munich, Germany, March 21-24, 2004
3. Данциг Г.А., Греченко А.Н., Кондращенко Т.А., Данциг М.Л., Ермина З.Е., ЖПХ, 7 (1988) 1599.
4. Саломатин Г.И., Ярошенко М.П., Гартман В.Л., Обысов А.В., V Рос. конф. «Науч. осн. пригот. кат-ров», г. Омск, 6-9 сент. 2004.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

Гильмундинов Ш.А., Сасыкова Л.Р., Досумов К., Налибаева А.М., Бунин В.Н.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
E-mail: aray77@mail.ru*

Наиболее эффективным средством очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей является каталитический способ. В качестве катализаторов окисления СО, углеводородов и разложения оксидов азота в основном используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью, термостойкостью к ядам. Разработка составов и способов приготовления нового поколения катализаторов с пониженным содержанием металлов платиновой группы для комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта приобретает актуальность в связи с повышением экологических норм.

Большинство катализаторов, полученных с применением классических методов нанесения активной фазы на носитель, являются полидисперсными с широким распределением частиц по размерам. Перспективным направлением в этой области является использование коллоидных соединений платиновых металлов в качестве предшественников катализаторов. Высокодисперсное коллоидное состояние металлов в катализаторах позволяет при их малой концентрации увеличить эффективность действия за счет развития каталитической поверхности.

Использование коллоидных комплексов позволяет изучать зависимость активности катализатора от размера частиц в области <30 нм, когда наиболее вероятно изменение физико-химических свойств металла.

В качестве метода получения высокодисперсных коллоидов платины и палладия использовали полиэтиленгликоль ПЭГ-10000. Коллоид готовили растворением ПЭГ в дистиллированной воде в течении 2х суток. В водный раствор ПЭГ вводили расчетное количество предварительно растворенных в воде солей платины и палладия.

Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик. В образце с Pt наблюдаются небольшие

СД-1-12

скопления плотных частиц, которые не срастаются в агрегаты, а рассредоточены по поверхности носителя.

По данным электрономикроскопического исследования в образце с Pt наблюдаются небольшие изученные катализаторы отличаются высокой дисперсностью (8-10 нм), равномерным распределением частиц металла на носителе.

Предварительные результаты показали стабильность каталитических свойств новых систем на основе коллоидов металлов.

Наиболее активный катализатор был испытан в комплексной очистке отходящих газов от углеводородов и оксидов азота на дизель - генераторе. Его активность составила по CO – 100 %, CH_x – 97 %, NO_x - 56,3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант К-1266).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Графутин В.И.¹, Тимошенко С.П.², Фунтиков Ю.В.¹, Тимошенко Ал.С.²,
Прокопьев Е.П.^{1,2}, Тимошенко Ан.С.²

¹*Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова, Москва*

²*Московский институт электронной техники (Технический университет), Москва*

E-mail: eprokopiev@mail.ru, (<http://www.prokopep.narod.ru>)

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) [1-4] включает в себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [1,2]. Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов. Проведенные исследования [1,2] позитронной аннигиляции в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах [3], а также в полупроводниках [1, 2] и пористом кремнии [2] показали, что позитроны эффективно зондируют свободные объемы (в основном вакансии и дивакансии) с размерами ≤ 1 нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах.

Ниже рассматривается важный вопрос о методах определения размеров нанобъектов по временам жизни τ и ширинам импульсных распределений $\theta_{1/2}$ для позитронов, аннигилирующих в порошках наноматериалов (в том числе и катализаторов) на основе кварца и аморфных материалов SiO_2 .

Обычно для расчетов используется простая модель, когда позитрон и Ps находятся в сферической яме радиусом R_0 с бесконечно высоким потенциальным барьером [5]. Применим ту же самую квантовую модель для позитрония и позитрона с целью получения связи между экспериментальными значениями $\theta_{1/2}$ узкой компоненты УРАФ и радиусом свободного объема R . В этом случае соотношение между R и $\theta_{1/2}$ для позитрона и парапозитрония имеет вид

$$R [\text{Å}] = 16,60 / (\theta_{1/2}), [mrad] \quad (1)$$

СД-1-13

Для случая $o-Ps$ для того, чтобы получить корреляцию (соотношение) между радиусом свободного объема R и шириной $\theta_{1/2}$ используют полуэмпирическую величину электронного слоя $\Delta R \equiv R_w = 1.656 \text{ \AA}$, полученную по методу ВРАФ, в результате чего получаем выражение

$$R = \frac{16,60}{\theta_{1/2}} - 1,656, \quad (2)$$

где R и $\theta_{1/2}$ выражаются в \AA и $mrad$, соответственно. Используя уравнения (1), (2), можем определять радиусы свободных объемов в наноматериалах по измерению величин $\theta_{1/2}$ узкой компоненты методом УРАФ.

В случае порошков кварца [6] спектры УРАФ разлагались на три компоненты с интенсивностями I_{gi} и ширинами $(\theta_{1/2})_{gi}$. Компоненту с интенсивностью I_{g1} и шириной $(\theta_{1/2})_{g1}$ относили к аннигиляции позитронов на частицах кварца скорее всего в вакансиях с радиусом $R_{g1} \approx 1,75 \text{ \AA}$. Компоненту с интенсивностью I_{g2} и шириной $(\theta_{1/2})_{g2}$ относили к аннигиляции ортопозитрония, захваченного ловушками с радиусом $R_{g2} \approx 10 \text{ \AA}$ в междузеренном пространстве, а компоненту с интенсивностью I_{g3} и шириной $(\theta_{1/2})_{g3}$ относили к аннигиляции парапозитрония, локализованного в междузеренных ловушках с радиусами $R_{g3} \approx 15 \text{ \AA}$.

Литература:

1. В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. №1. С. 67.
2. Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко, В.И. Графутин, Г.Г. Мясищева, Ю.В. Фунтиков. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ), 1999. 176 с.
3. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. С. 270-292
4. С.А. Гаврилов, В.И. Графутин, О.В. Илюхина, Г.Г. Мясищева, Е.П. Прокопьев, С.П. Тимошенко, Ю.В. Фунтиков. Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.81. Вып.11-12. С. 680-682.
5. Y.C. Jean. Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis: A Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers // Microchem. J. 1990. Vol. 42. P. 72-102.
6. В.И. Графутин, Мью Зо Хтут, Е.П. Прокопьев, Ю.В. Фунтиков, Н.О. Хмелевский, Ю.В. Штоцкий. Исследования позитронной аннигиляции в порошках кварца. Научная сессия МИФИ-2008. Секция Э-7. «Ультрадисперсные (нано-) материалы». Сборник научных трудов. М.: МИФИ, 2008. В печати.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАРЕНОВ И α -ОЛЕФИНОВ**

Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: ink @anrb.ru

Гидрированные продукты олигомеризации высших α -олефинов C_8 - C_{12} и виниларенов (стирол и его алкилпроизводные) используют в качестве компонентов высококачественных синтетических масел и смазок. Димеры виниларенов, кроме того, перспективны как пластификаторы полимеров, высокотемпературные теплоносители, компоненты топлив.

В традиционных технологиях получения олигомеров α -олефинов в качестве катализаторов используют комплексы фторида бора и хлорида алюминия, а для синтеза димеров виниларенов - минеральные и органические кислоты. Недостатки указанных катализаторов хорошо известны, поэтому замена их на высокоактивные и селективные гетерогенные катализаторы весьма актуальна.

В Институте нефтехимии и катализа РАН разрабатываются новые катализаторы для процессов олигомеризации виниларенов и линейных α -олефинов C_8 - C_{12} на основе цеолитов.

При исследовании кислотных и каталитических свойств цеолитов различных структурных типов в реакции олигомеризации стирола и его алкилпроизводных установлено, что наиболее перспективными для промышленной реализации являются каталитические системы на основе полученного прямым синтезом цеолита Y с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3=6,0$. Катализаторы позволяют синтезировать линейные или циклические димеры при полном превращении виниларена. Селективность образования димеров достигает 95%.

Обнаружена высокая химическая и термическая стабильность катализаторов, проявляющаяся в отсутствии аморфизации кристаллической решетки цеолита в процессе декатионирования и при высокотемпературных обработках (700-800°C) в среде воздуха и водяного пара.

В процессе олигомеризации линейных α -олефинов C_8 - C_{12} высокую активность и селективность проявляет цеолит типа MT, в присутствии которого образуются преимущественно димеры α -олефинов (до 90% мас.), а реакция изомеризация исходного мономера сведена к минимуму.

**НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛЕНТОЧНОГО ПОРИСТОГО
НИКЕЛЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА
В СИНТЕЗ-ГАЗ**

**Данилова М.М., Сабирова З.А., Кириллов В.А., Кузин Н.А., Зайковский В.И.,
Кригер Т.А., Рудина Н.А.**

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

E-mail: sabirova@catalysis.ru

В настоящее время каталитический процесс парциального окисления природного газа рассматривается как перспективный для получения синтез-газа. В связи с тем, что реакция парциального окисления метана экзотермична, для предотвращения локального разогрева катализаторов и для создания механически прочных катализаторов целесообразно применение катализаторов на основе металлических носителей.

В настоящей работе изучены особенности формирования никелевых катализаторов, нанесенных на ленточный пористый никель с подложкой оксида магния, а также исследованы их каталитические свойства в реакции парциального окисления метана в синтез-газ.

Для приготовления нанесенных никелевых катализаторов в качестве носителя использовали ленточный пористый никель (лп Ni) толщиной 0,1 мм, полученный методом проката ($S_{уд} \sim 0,15 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} \sim 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$, $r_{преобл} \sim 5-100 \text{ мкм}$). Подложку MgO (5 вес.%) наносили методом пропитки раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с последующими сушкой и прокаливанием при 550 °С в токе N_2 или H_2 ; нанесение никеля (3-5 вес.%) – методом пропитки раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующими сушкой и прокаливанием при 450 °С в токе N_2 .

Катализаторы охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ ВР в сочетании с EDX-анализом. Каталитическую активность в реакции парциального окисления природного газа определяли проточным методом ($p = 1 \text{ атм}$, 800 °С, природный газ – 22 об.%, воздух – 78 об.%, объемный расход – 18750 ч⁻¹). Перед испытанием катализаторы восстанавливали при 800 °С, H_2 , 1 ч.

Установлено, что в процессе формирования MgO происходит встраивание Ni²⁺-катионов из оксидной пленки носителя в подложку MgO. Никель обнаруживается на EDX-спектрах от MgO в виде слабых по интенсивности спектральных линий, соответствующих содержанию никеля ~ 2 ат.%.

В нанесенных никелевых катализаторах дисперсные частицы никеля (3-5 нм) эпитаксиально связаны с подложкой MgO, о чем свидетельствует наблюдающаяся картина Муара.

При испытаниях в реакции длительностью 100 ч величина конверсии и состав продуктов практически не изменялись (рис.).

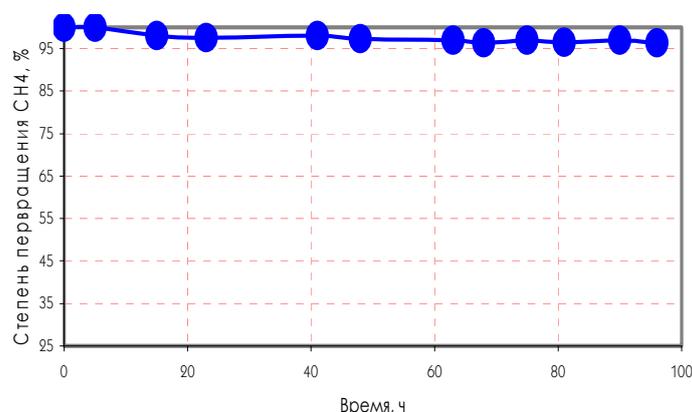


Рис. Влияние продолжительности испытаний на степень превращения метана в реакции парциального окисления метана. Катализатор – 5,0 % Ni/лпNi + 5,0 % MgO.

Испытания осевого цилиндрического блока, изготовленного из никелевого катализатора, нанесенного на ленточный пористый никель и состоящего из чередующихся плоских и гофрированных полос ($h = 54$ мм, $d = 36$ мм), показали, что в реакции парциального окисления природного газа (автотермический режим, 25 об.% природного газа в воздухе, $\tau = 0,04-0,09$ с) конверсия метана составляет не менее 90 %, выход синтез-газа – 41-48 %.

Таким образом, никелевые катализаторы, нанесенные на ленточный пористый никель с подложкой MgO, активны и устойчивы в процессе парциального окисления природного газа.

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Сулимова А.В., Лунин А.В.

*Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного
технического университета, Дзержинск*

E-mail: asulimov@mail.ru

Исследован процесс получения силикалита титана, высокоэффективного гетерогенного катализатора жидкофазного окисления органических соединений водными растворами пероксида водорода. Произведена оптимизация состава катализатора для процессов окисления пропилена, н-бутана, аллилхлорида и декана в оксид пропилена, метилэтилкетон, эпихлоргидрин и деканола, соответственно.

Одним из важнейших направлений развития химии и химической технологии является разработка высокоэффективных, технологичных гетерогенных катализаторов для процессов окисления органических соединений с получением ряда важных продуктов, в частности оксида пропилена, метилэтилкетона, эпихлоргидрина и деканола. До недавнего времени основным способом их промышленного получения было «экологически грязное» окисление, приводящее к образованию, помимо целевых продуктов, большого количества токсичных, трудноутилизуемых отходов. Перспективным направлением решения данной проблемы является разработка технологии жидкофазного окисления органических соединений (пропилен, н-бутан, аллилхлорид и декан) водными растворами пероксида водорода в присутствии гетерогенного катализатора – силикалита титана. Силикалит титана – это высококремнистый цеолит в котором часть атомов кремния (не более 5 %) замещена атомами титана. Уникальная особенность данного катализатора состоит в том, что его активность в процессах окисления напрямую зависит от условий его получения. В связи с этим, изучение влияния различных факторов на процесс синтеза силикалита титана, а, следовательно, и на его активность в процессах окисления, является актуальной и своевременной задачей.

Нами были исследованы основные закономерности всех стадий процесса получения силикалита титана методом «смешения алкоксидов» кремния и титана в присутствии структурообразующего агента (как правило, четвертичного аммониевого

основания). В ходе экспериментального изучения процесса синтеза силикалита титана мы рассмотрели влияние таких факторов как природа реагентов, соотношение кремния и титана в начальный момент времени, температуры, длительности гидротермальной обработки, условий промывки, сушки и прокаливания образующегося силикалита титана. Проведенные исследования позволили оптимизировать состав катализатора и технологию его получения применительно к процессам окисления пропилена, н-бутана, аллилхлорида и декана водными растворами пероксида водорода в оксид пропилена, метилэтилкетон, эпихлоргидрин и деканола соответственно. Эффективность полученных катализаторов оценивали по результатам экспериментальных исследований процессов окисления перечисленных органических соединений водными растворами пероксида водорода, проведенных на лабораторной установке периодического действия.

**МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ
КОМПОНЕНТЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Долинская Р.М., Крутько Э.Т., Галеева Ж.Н.¹, Щербина Е.И., Прокопчук Н.Р.

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический
университет», Минск, Республика Беларусь*

¹*ГНУ «НИИ радиоматериалов», Минск, Республика Беларусь*

E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Большинство существующих производств являются процессами, в результате которых образуется большое количество отходов. Утилизация этих отходов – важная задача не только с экономической, но и с экологической точки зрения. Одним из путей утилизации отходов является их использование для создания новых материалов. Нами проведены исследования по использованию отходов различных производств, которые образуются при создании радиоматериалов. Исследуемые отходы представляют собой мелкодисперсный порошок темно-серого цвета, содержащий 85-87 % оксидов и 13-15 % различных металлов. Проведены исследования по изучению возможности использования указанных отходов для создания полимерных композиций на основе синтетических каучуков. Отходы вводили в состав композиции на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3 в количестве 10-50 массовых долей на 100 массовых долей каучука. Изучение кинетики вулканизации на приборе показало, что индукционный период для всех композиций составляет 3-4 минуты. Использование изучаемых нами отходов уменьшает оптимальное время вулканизации, т.е. оказывает каталитическое действие на процесс вулканизации. Исследование физико-механических свойств полимерных композиций показало, что использование отходов в составе наполненных композиций улучшает прочностные свойства и твердость по Шору А. Термостойкость композиций достаточно высокая. Воздействие повышенных температур (~100 °С) в течение 72 часов практически не оказывает влияние на прочностные свойства (они изменяются на ±5-10 % , не более).

Физико-механические свойства эластомерных композиций

№ об-разцов	Условное напряжение 100%, МПа	Условное напряжение 300%, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение в момент разрыва, %	Остаточная деформация после разрыва, %	Твердость	
						ед. Шор А	ед. IRHD
1	0,2	0,5	19,8	970	16	33	32
2	2,4	7,2	21,3	560	12	59	90
3	0,4	1,0	19,4	910	16	34	33
4	0,4	7,8	23,5	880	16	35	34
5	0,4	7,9	24,7	790	16	36	34
6	1,8	5,9	20,9	600	16	55	54
7	2,3	6,0	24,2	550	16	56	57
8	2,6	6,9	25,6	500	16	60	61

Таким образом, металлосодержащие отходы производств радиоматериалов являются каталитически активными компонентами полимерных композиций, которые можно использовать и как наполнители, сохраняющие их физико-механические показатели на уровне требований ГОСТ.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ****Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.***Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва**E-mail: greg_flash@mail.ru*

Разработана суспензионная методика получения многокомпонентных нанокристаллических покрытий на основе смешанных оксидов алюминия и церия (при содержании CeO_2 на уровне 50 % масс.) на блочных кордиеритовых носителях для получения Pt-Pd-Rh катализаторов очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, которая позволила упростить технологию приготовления нанесенных катализаторов на блочных носителях и повысить их эффективность за счет использования в качестве дисперсионной среды суспензии на основе бемита растворов легкоразлагаемых солей основных компонентов покрытия (Ce, Pt, Pd, Rh) и восстановителя - мальтозы. Объединение стадий получения (термообработки) покрытия и восстановления катализатора позволило сократить время процесса и снизить энерго- и трудозатраты. Проведены сравнительные испытания блочных катализаторов в реакции окисления CO кислородом на лабораторной проточной установке в модельных газовых смесях при объемной скорости газового потока 10000 - 20000 час⁻¹ и результаты исследования термостабильности покрытия в интервале температур 500 - 1000 °С. Проведенные натурные испытания полно-размерных блочных катализаторов с разработанным покрытием в системах очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания показало их высокую эффективность и позволило рекомендовать разработку к внедрению в Опытное производство Института.

Работа выполнена при поддержке: Программы президиума РАН «Керамические объемные нанокристаллические материалы и покрытия с улучшенными и новыми свойствами: методы синтеза и закономерности формирования структуры», Программы фундаментальных исследований президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» в 2005-2007 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТА
НИКЕЛЯ, ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ И МЕТАВОЛЬФРАМАТА
АММОНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

**Дуплякин В.К., Бакланова О.Н., Чиркова О.А., Войтенко Н.Н., Гуляева Т.И.,
Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: baklanova@ihcpl.oscsbras.ru

Как известно, одним из существенных недостатков современных промышленных технологий производства катализаторов являются многостадийность процесса и необходимость утилизации жидких и газообразных отходов. Производство катализаторов, носителей для них и адсорбентов таким способом является одним наиболее экологически вредных. В связи с этим особый интерес представляют новые методы синтеза катализаторов, не имеющие упомянутых выше недостатков. Одним из таких методов является метод механохимической активации (МХА). В литературе [1] показано, что применение метода мехактивации (МА) при синтезе различных катализаторов приводит кроме снижения количества отходов также к повышению каталитической активности, а мехактивация носителей повышает их способность к экструзионному формованию.

Целью настоящей работы является изучение влияния условий МХА на процесс взаимодействия соединений Ni, Mo, W для получения компонентов катализаторов гидрогенизационных процессов, например, процесса гидрообессеривания [2].

Была проведена МХА индивидуальных соединений: гидроксокарбоната никеля, парамolibдата аммония и метавольфрамата аммония; и тройной смеси соединений: гидроксокарбонат никеля + парамolibдат аммония + метавольфрагат аммония при соотношении (в пересчете на металлы) 0,3:0,1:0,1. МХА проводилась в планетарной мельнице АГО -2С с ускорением $g=30$. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение между массой сырья и мелющими шарами составляло 1:40. Время МХА варьировалось от 5 до 30 мин.

Все исходные компоненты и их смеси, а также образцы после МХА анализировались методами дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе STA 449С, рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 ADVANCE, Bruker и

СД-1-19

ИК-спектроскопии на приборе NICOLET 5700, Thermo Electron Corporation. Методом лазерной дифракции анализировался размер частиц на приборе SALD -2101, Shimadzu.

Полученные результаты показали, что для гидроксокарбоната никеля во всем исследованном диапазоне при увеличении времени мехактивации происходит уменьшение размера частиц от 33 мкм до 2,6 мкм. Для парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония наблюдается минимальный размер частиц при времени обработки 5 мин 1,7 мкм и 3,9 мкм соответственно. Дальнейшее увеличение времени приводит к их агломерации и соответственно к увеличению размеров частиц 4,1 до мкм и 4,9 мкм.

Из литературы [3] известно, что в процессе мехактивации могут реализовываться режимы измельчения и пластического течения. Режим измельчения сопровождается уменьшением размера частиц, а в случае реализации режима пластического течения наблюдается увеличение размера частиц, обусловленное их агрегированием.

Как свидетельствуют полученные результаты, кривая скорости разложения в единицу времени массы (DTG) для смешанного образца, состоящего из трех компонентов и не подвергнутого мехактивации, имеет несколько пиков, характерных для исходных соединений. МА приводит к тому, что максимумы пиков, присутствующие на кривых DTG гидроксокарбоната никеля, парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония в области 300-320 °С смещаются до 450 °С. Можно предположить, что это связано с образованием молибдата и вольфрамата никеля $NiMoO_4$, $NiWO_4$, температура разложения которых по литературным данным [4] соответствует 420-450 °С. О наличии $NiMoO_4$ также свидетельствует появление полос поглощения в области 970, 920 и широкой полосы при 720 см^{-1} на спектре, записанном на ИК-микроскопе, которые отвечают фазе *P* – $NiMoO_4$ [4]. Присутствие фазы $NiMoO_4$ обнаружено и на дифрактограммах мехактивированных смешанных образцов соединений.

Таким образом, в результате МХА смеси гидроксокарбоната никеля, парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония получены композиты, представляющие собой частицы гидроксокарбоната никеля с размером 2-4 мкм, покрытые моно – или полимолекулярным слоем молибдатов и вольфраматов никеля.

Литература:

1. Химическая промышленность. №3. (1996) 7-14
2. Henrik Topsøe. B.S. Clausen. Hydrotreating catalysis. 1996.
3. Химия в интересах устойчивого развития. 2 (1994) 541-558
4. Неорганические материалы. Т21. №10 (1985) 1715-1719

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: zaharov@isuct.

Одним из путей интенсификации каталитических процессов, протекающих во внешнедиффузионной области, является использование катализаторов сложной геометрической формы, получение которых возможно только формованием из высококонцентрированных паст, но далеко не все они пригодны для экструзии. Требования, которым должны отвечать формовочные массы, подробно обсуждены в [1]. Весьма легко поддаются формовке системы на основе природных алюмосиликатов. Однако достаточно высокая кислотность поверхности ограничивает применение этих материалов в качестве носителей катализатора.

В качестве алюмосиликатного сырья были использованы каолины Самарских месторождений и веселовская глина, которые содержат 95...99 мас.% каолинита. Известно, что введение щелочной добавки существенно улучшает формуемость каолиновых глин. Так, введение в систему жидкого стекла (силикатный модуль 2) позволяет существенно увеличить прочность коагуляционной структуры, достигая значения 20...25 МПа/м³. Кроме того, более чем в 2 раза снижается значение индекса течения, которое составляет примерно 0,25. Кроме того, отмечается уменьшение периода релаксации 1500 с. При всем этом в формовочной массе сохраняется равномерное распределение всех видов деформаций. Подобные реологические свойства позволяют получать экструдат заданной геометрической формы вплоть до блоков сотовой структуры.

Использование жидкого стекла позволяет увеличить механическую прочность изделий до 25...30 МПа, а также более чем в 5 раз снизить кислотность поверхности носителя. После прокаливания в образцах было обнаружено образование цеолитоподобной структуры.

Литература:

1. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов. Иваново: ИГХТУ, 2004. 316 с.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**Ивановская М.И.***НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь**E-mail: ivanovskaya@bsu.by*

Наши исследования показали перспективность использования для синтеза металлоксидных композиционных катализаторов золь-гель процесса, включающего осаждение гидроксидов металлов, перевод их в коллоидное состояние, гелирование и термическую дегидратацию с последующей кристаллизацией оксидных фаз [1].

В докладе рассмотрены методологические подходы к синтезу индивидуальных оксидов (ZrO_2 , MoO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , In_2O_3) и сложнооксидных систем ($CeO_2-Sm_2O_3$, $SnO_2-Fe_2O_3$, SnO_2-MoO_3 , CeO_2-ZrO_2 , $CeO_2-ZrO_2-La_2O_3$, $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$), пути и условия регулирования их тонкой структуры и дисперсности, термически стимулируемые процессы структурообразования в ксерогелях и кристаллизации оксидных фаз. На основании полученных данных выявлены общие структурные особенности, характерные для оксидных материалов разной химической природы, синтезированных предлагаемым золь-гель методом.

В проведенных исследованиях установлено, что разрабатываемый нами вариант золь-гель технологии предоставляет широкие возможности для управления составом и структурой оксидных материалов, так как позволяет при низкой температуре контролировать поведение коллоидных частиц, их ионно-электростатическое взаимодействие, первичные процессы структуро- и фазообразования на стадии их гелеобразования и начальных стадиях кристаллизации. Отличительная особенность метода состоит в том, что кристаллизация оксидных фаз происходит из высокодисперсных аморфных предшественников в широкой температурной области в результате постепенного удаления гидроксильных групп. Этот фактор способствует высокой гомогенности распределения компонентов, их повышенной взаимной растворимости относительно равновесного значения, стабилизации неравновесных структурных типов с хорошо развитой и активной поверхностью, повышению температуры кристаллизации и фазовых переходов. Наблюдается корреляция между температурой кристаллизации, дисперсностью оксидов и их стехиометрией.

Установлено, что наряду с высокой дисперсностью при высокотемпературном удалении изолированных ОН-групп формируются нестехиометрические оксидные структуры с дефектами, обусловленными недостатком кислорода. Важно отметить, что при термообработке гидрогелей образуются парные дефекты – катионы металлов с пониженной относительно основной степени окисления, ассоциированные с кислородной вакансией $[M^{(n-1)+}-V_o]$. В циклических окислительно-восстановительных процессах для таких дефектов характерно обратимое превращение $[O^{2-}-M^{(n-1)+}-V_o] \xrightleftharpoons[ox]{red} [V_o-M^{(n-1)+}-V_o]$, обеспечивающее реконструкцию начальных свойств материалов в процессе окислительно-восстановительного катализа [2]. В зависимости от условий синтеза и термообработки на воздухе в структуре индивидуальных оксидов возможно образование координационно ненасыщенных центров (Sn^{3+} , Zr^{3+} , Mo^{5+} , Ce^{3+} , In^{2+}), которые могут различаться природой лигандов, их количеством и симметрией координационного окружения. В классическом варианте золь-гель технологии получения оксидов с использованием органических прекурсоров при термолизе в оксидах образуются преимущественно кислородные вакансии.

В двойных оксидных системах достигается высокая гомогенность в распределении компонентов, однако системы с высокой адсорбционно-каталитической активностью в области умеренных температур не имеют структуру истинных твердых растворов, а характеризуются концентрационными неоднородностями на наноуровне, разложение которых с образованием отдельных фаз происходит при высокотемпературном прокаливании. Наличие таких концентрационных неоднородностей определяет характер взаимодействия оксидов с нанесенными металлами (Pt, Ru), способствуя их стабилизации в состояниях с разной степенью окисления, что благоприятным образом сказывается на каталитических свойствах и структурно-фазовой стабильности катализатора.

Использование некоторых из изученных оксидных систем в качестве газочувствительных слоев сенсоров, изменение электропроводности которых происходит в результате каталитической реакции окисления (или восстановления) анализируемого газа, позволило решить проблему их селективности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).

Литература:

1. E. Frolova, M. Ivanovskaya, V. Sadykov et al // Progress in Solid State Chemistry 33 (2-4) (2006) 254-262.
2. М. Ивановская, Е. Фролова // Журн. общей химии 77 (2007) 564-571.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
CeO₂-ZrO₂-Ln₂O₃ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Ивановская М.И., Котиков Д.А., Фролова Е.В., Садыков В.А.

НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

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

E-mail: ivanovskaya@bsu.by

Ранее показано, что оксидные системы на основе CeO₂, легированного оксидами разных металлов, прежде всего редкоземельных элементов, представляют интерес в качестве катализаторов процессов получения синтез-газа при селективном окислении или паровой конверсии метана [1]. К основным недостаткам таких каталитических систем относятся недостаточная термическая стабильность дисперсного и структурно-фазового состояния при высокотемпературном воздействии газовой среды и потеря активности нанесенного металла (Pt) в результате зауглероживания поверхности.

Для достижения структурно-фазовой стабильности и поддержания постоянства транспортных свойств ставили задачу оптимизировать составы композитов CeO₂-ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln ≡ La, Pr, Nd) и разработать методики синтеза, которые обеспечивали бы получение материалов со следующими структурными характеристиками:

- кубической структурой на основе флюоритоподобной решетки CeO₂;
- высокой дисперсностью ($d \leq 10$ нм), сохраняющейся после прокаливания при высокой температуре (1000-1100 °С);
- высокой удельной поверхностью;
- максимально гомогенным распределением легирующих компонентов – катионов циркония, лантана, празеодима в кристаллической решетке CeO₂;
- контролируемой концентрацией активных центров [Ce³⁺-V_o], при которой не наблюдается их ассоциация.

Синтез сложнооксидных материалов CeO₂-ZrO₂-Ln₂O₃ с указанными структурными особенностями осуществляли золь-гель методом, основанным на использовании неорганических прекурсоров [2]. Рассмотрены методические подходы к условиям синтеза оксидных материалов CeO₂-ZrO₂-Ln₂O₃ в наноразмерном состоянии с заданной структурой при соотношении Ce:Zr = 1:1 и различным содержанием Ln₂O₃. При синтезе многокомпонентных систем прогнозировать их строение и свойства с

учетом специфических особенностей композитов в совместном продукте при каждом конкретном составе не всегда возможно. Для одного из оптимальных составов катализатора ($\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,45}\text{La}_{0,1}\text{O}_{2-8}$) проведено сравнительное изучение структурных особенностей и свойств образцов, синтезированных золь-гель методом и традиционным методом химического осаждения и термической дегидратацией гидроксидов (без перевода в коллоидное состояние и ксерогель).

Структуру образцов исследовали методами РФА, ЭМ, ДТА, БЭТ, ЭПР, РФЭС. Каталитическую активность образцов Ce-Zr-Ln-O с нанесенными металлами (Pt, Ru, 1,5 масс. %) оценивали методами термопрограммируемого окисления в смеси 1% CH_4 + 0,5% O_2 и термопрограммируемой паровой конверсии метана в смеси 1% CH_4 + 1% H_2O . Исследования показали, что среди испытанных образцов наиболее высокая скорость образования водорода при 770 °С достигается на катализаторе состава $\text{Ce}_{0,495}\text{Zr}_{0,495}\text{La}_{0,01}\text{O}_{2-8}/\text{Pt}$.

Методами РФЭС и ЭПР исследовано влияние структурных и поверхностных особенностей оксидных систем с разной концентрацией La_2O_3 на электронные состояния нанесенного металла. Установлены особенности взаимодействия между компонентами (Zr, Ce, La) в оксидных системах и с нанесенными металлами в тех случаях, когда наблюдается высокая и низкая эффективность в каталитическом процессе. Показано, что при высокой концентрации La_2O_3 (30%) имеет место блокировка активной поверхности CeO_2 фазой $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, что препятствует эффективной хемосорбции ионов активных металлов (Pt, Ru) и их стабилизации на поверхности оксидной системы в частично окисленном состоянии. На основании полученных данных обоснованы составы, структура и условия синтеза наноструктурированных систем $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3(\text{Pr}_2\text{O}_3)/\text{Pt}$, наиболее эффективных и стабильных в качестве катализаторов селективного превращения метана в синтез-газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3234).

Литература:

1. V. Sadykov, T. Kuznetsova, Yu. Frolova et al // Catalysis Today 117 (2006) 475-483.
2. E. Frolova, M. Ivanovskaya, A. Yaremchenko et al // ISJAE 8 (52) (2007) 86-91

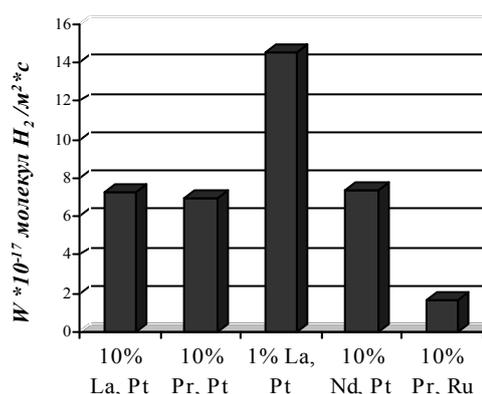


Рис. Влияние состава катализатора на скорость образования водорода в реакции окисления метана при 770 °С

**РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: ilyin@isuct.ru

Использование различных методов синтеза в неравновесных условиях таких как плазмохимический, механохимический и криохимический не только позволяет получать высокодисперсные сложные оксиды, но и повышать их реакционную способность, каталитическую активность и селективность. Поэтому ферриты со структурой перовскита и шпинели проявляют высокую каталитическую активность в реакциях глубокого окисления.

Нами был изучен процесс совместного механохимического синтеза ферритов кальция и меди в аппаратах средней энергонапряженности, а также каталитическая активность и селективность образцов в реакции среднетемпературной конверсии СО. Образцы катализатора были получены механохимическим способом в ролико-кольцевой вибромельнице ВМ-4. В качестве исходных компонентов использовали порошки металлов железа и меди, которые окисляли парокислородной (соотношение пар:газ=2:1) и пароаммиачнокислородной газовой смесью с последующим добавлением СаО при МА.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что в результате совместной механической активации Fe_3O_4 , CuO и CaO , в течение 30 минут образуется аморфный продукт, при этом исчезают характерные рефлексы оксидов кальция и меди. Химический анализ активированных образцов также показывает, что в системе отсутствуют свободные оксиды кальция и меди. По данным ИК-спектроскопии наблюдаются интенсивные полосы поглощения в интервале $1200-1650\text{ см}^{-1}$ характерные для карбонатных структур монокатионного типа. Таким образом, в результате совместной механохимической активации образуются аморфные аниономодифицированные ферриты кальция и меди. Прокаливание образцов сопровождается увеличением массы вплоть до температуры 600°C и тремя термическими эффектами, обусловленными удалением адсорбированной влаги и CO_2 , окислением

высокодисперсных частиц железа и меди. Экзотермический эффект III обусловлен переходом аморфных ферритов в кристаллическую форму.

Каталитическая активность образцов катализатора изучена в интервале температур 300–400 °С в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром в водород. Как показали проведенные испытания, значительное влияние на степень превращения СО оказывает температура предварительного прокаливания. Наиболее высока активность все образцы проявляют в интервале температуры реакции 330–360 °С. Причем, более высокая степень превращения достигается на образце, подвергнутом термической обработке при наиболее низкой температуре – 450 °С. Увеличение температуры прокаливания образцов вызывает снижение их каталитической активности. Так, при температуре прокаливания 900°С степень превращения СО снижается с 93 до 81% при 340 °С.

Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии монооксида углерода водяным паром показывает, что наряду с основными продуктами (СО₂ и Н₂) обнаружено присутствие следующих веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Следовательно, в условиях конверсии СО, кроме основной реакции протекают и процессы гидрирования оксида углерода, приводящие к образованию нежелательных продуктов и загрязнению конденсата. Таким образом, суммарное количество примесей составляет 9,8 мг/л.

Введение в состав катализатора 1-5% оксида лантана La₂O₃ не приводит к росту активности образцов в реакции конверсии СО, однако существенно увеличивает селективность процесса. Так, при содержании La₂O₃ – 2% содержание побочных продуктов снижается в 2 раза. При увеличении содержания оксида лантана в системе до 6% выход побочных продуктов снижается до 0,8 мг/л. Замена La₂O₃ на оксиды других лантаноидов приводит к более существенному повышению селективности. Так, при содержании Ce₂O₃ в количестве 2% выход побочных продуктов составляет 3,1 мг/л, Sm₂O₃ – 2,9 мг/л, Dy₂O₃ – 2,6 мг/л.

Таким образом, выполненные исследования показывают возможность получения катализатора среднетемпературной конверсии СО по экологически безопасной технологии, которая исключает образование сточных вод и газовых выбросов. Полученный катализатор обладает высокой каталитической активностью и селективностью, что способствует повышению надежности работы котловых агрегатов в производстве аммиака.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ CuO/ MgO КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

Кальчук Н.С., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., Стрижак П.Е.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: nkalchuk@mail.ru

Катализаторы на основе меди и ее оксидов широко применяются во многих химических процессах: получение метанола и высших спиртов из синтез-газа, окисление органических и сероорганических соединений, очистка отходящих и технологических газов от СО и углеводородов, низкотемпературная реакция водяного сдвига, процессы получения водорода из низкомолекулярных спиртов путем их парового риформинга. Это может быть объяснено их низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов и хорошими эксплуатационными качествами.

Для приготовления высокодисперсных медьсодержащих катализаторов мы использовали три метода:

1) Пропитка носителя (MgO) водным раствором нитрата меди с последующим прокаливанием и разложением на поверхности или в порах носителя (*образец 1*).

2) Получение в коллоидном растворе мелкодисперсного оксида меди, стабилизированного поверхностно активным веществом (ПАВ), с последующим осаждением его на носитель (*образец 2*).

3) Механическое смешивание с носителем (MgO) наноразмерного порошка оксида меди, полученного термодеструкцией прекурсора. Прекурсор получали в результате взаимодействия ацетата меди и гидрокарбоната аммония. Прокаливание проводили при температуре 250 °С (*образец 3*), 300 °С (*образец 4*), 400 °С (*образец 5*) и 500 °С (*образец 6*).

Размер частиц CuO в полученных катализаторах оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Установлено, что морфология CuO/MgO катализаторов зависит от метода их синтеза. При этом наименьшие размеры частиц активного компонента катализатора образуются при смешивании заранее сформированного нанопорошка оксида меди с носителем. Преимуществом данного метода является возможность регулирования

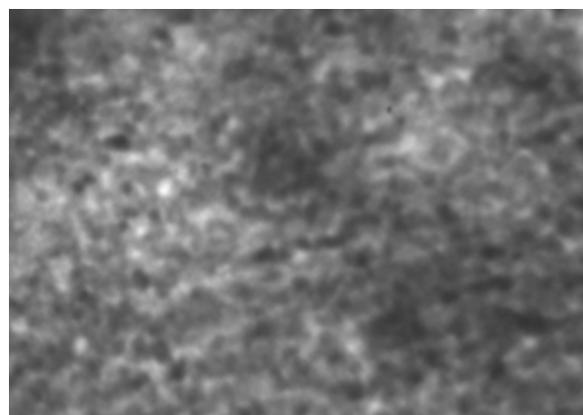
размера частиц оксида меди путем варьирования температуры прокаливания прекурсора, сохраняя неизменным химический состав катализатора.

Название образца	Размер частиц CuO по данным ПЭМ, нм	Размер частиц CuO по данным РФА, нм
<i>образец 1</i>	30-50	-
<i>образец 2</i>	80-100	-
<i>образец 3</i>	10-13	9,1
<i>образец 4</i>	25-27	13,6
<i>образец 5</i>	55-70	18,0
<i>образец 6</i>	140-180	27,0

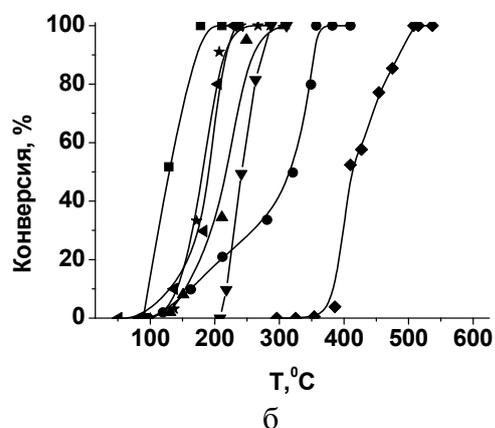
Данные о каталитической активности образцов с разным размером частиц оксида меди приведены на рисунке. Уменьшение активности CuO/MgO образцов (увеличение температуры достижения 100%-ой конверсии CO) соответствует последовательности:

образец3 > *образец4* > *образец5* > *образец6* > *образец1* > *образец2*.

Полученный ряд отображает зависимость активности катализаторов от метода их приготовления, который в свою очередь определяет размер частиц оксида меди и способ их организации в агломераты.



а



б

Рис 1.а – ПЭМ-изображение наночастиц CuO (*образец 3*); б – температурная зависимость конверсии CO на катализаторах CuO/MgO, приготовленных разными методами: ν - CuO, приготовленный термодеструкцией прекурсора; \bullet - *образец 1*; \cup - *образец 2*; \cap - *образец 3*; \blacktriangleleft - *образец 4*; \blacktriangle - *образец 5*; \blacktriangledown - *образец 6*.

ГЕНЕЗИС ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Каримов У.Д., Молодоженюк Т.Б.¹, Юнусов Э.М.¹, Юнусов М.П.¹

АК Узнефтмахсулот, Ташкент, Узбекистан

¹*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт*

им. А. Султанова, Ташкент, Узбекистан

E-mail: myunusov-uz@rambler.ru

Катализатор мягкой деароматизации масляных фракций планируется разместить в нижней части реактора, под слоем основного катализатора гидроочистки ГО-70, следовательно, высокая механическая прочность гранул, в сочетании с развитой удельной поверхностью и пористой структурой является одним из определяющих факторов, которые закладываются на стадии формирования носителей. Поэтому наши усилия были направлены на разработку способа приготовления носителя, длительно сохраняющего механическую прочность в условиях эксплуатации, с двумя максимумами на кривой распределения пор по размерам. Поры с радиусом 3-7 нм необходимы для равномерного нанесения высокой концентрации молибдена и никеля, развитая система переходных пор около с радиусом 50 нм с широкими транспортными каналами более 100 нм создает благоприятные условия для адсорбции и превращений крупных молекул конденсированных ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями, а также быстрого удаления продуктов из зоны реакции.

В основу формирования текстуры носителя заложено сочетание следующих технологических приемов: механическая активация каолина, с последующим отбором узкой фракции заданного размера; совместная обработка сухих компонентов в шаровой мельнице, с целью обеспечения плотного контакта и равномерного распределения тонкодисперсного, мелкопористого гидроксида алюминия по поверхности более крупных агрегатов разнопористого каолина; создание благоприятных условий для образования при кислотной обработке смеси коллоидного кремнезема, гидроксонитратов и гидроксоборатов алюминия; введение в состав высокомолекулярных соединений для фиксации рыхлой упаковки пептизированных частиц на стадиях провяливания и сушки. Выявлено, что смешанный гель из соединений алюминия и кремния, химически связанный с поверхностью не растворившихся агломератов каолина с гидроксидом алюминия, играет двойную роль, одновременно действуя как связующее между твердых частиц ними и как носитель с высокой концентрацией брэнстедовских кислотных центров, обусловленных возникновением поверхностных алюмосиликатных и алюмооборатных структур.

В процессе приготовления катализатора пропиткой носителя раствором молибдата алюминия по влагопоглощению, промежуточной сушкой и повторной пропиткой гранул раствором нитрата никеля (Тпр.=450 °С) наблюдается минимальное изменение механической прочности, удельной поверхности и пористых характеристик, активные компоненты равномерно распределяются как в порах различных размеров, так и по срезу гранулы. При нанесении гидратированного молибдата никеля при высоких рН увеличивается доля мелких мезопор, в первую очередь за счет изменения размеров пор 7-10 нм. Введение ионов молибдена в состав носителя сопровождается формированием, помимо NiMoO₄, максимального количества поверхностной кремнемолибденовой гетерополикислоты, а в готовом катализаторе преобладают поры с размерами 3-4 нм. При использовании смешанного носителя увеличивается эффективный радиус пор катализаторов, в результате чего возрастает адсорбционный

потенциал и уменьшается величина стерического фактора, препятствующего проникновению крупномолекулярных веществ в поры адсорбента.

Исследован характер зависимости глубины гидрирования полициклических ароматических углеводородов от температуры (280-320 °С), мольного отношения водород : сырье, а также соотношения «трудной» и «легкой» серы от преобладающего размера мелких мезопор при фиксированном объеме крупных переходных пор в серии катализаторов, приготовленных разными способами. Эффект конкуренции за активные центры между конденсированными ароматическими молекулами и соединениями «трудной» серы наиболее ярко проявляется на образце с доминирующими порами с радиусом 3-4 нм, который, обладая сравнительно высокой первоначальной активностью в гидрировании трициклической ароматики, быстро ее теряет. После 50 часов испытаний на пилотной установке в деароматизации остатка, содержащего 67 % ароматических соединений (моно - 8,27 %; би - 26,4 и три - циклических 32,4 %) степень деароматизации три - циклических углеводородов снизилась с 4,2 % до 0,5 %. Тестирование характера распределения пор в отработанных образцах, после предварительной экстракции адсорбированных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, выявило что объем пор с радиусами 2-4, 5-7, и 8-10 нм в свежих катализаторах уменьшился на 53, 90, и 22 %, соответственно. Размеры и объем крупных мезопор сократились лишь на 5-10 %.

**ЭЛЕКТРОДЫ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР**

Конделинская Т.И., Баранов А.М.¹, Клочкова Е.А., Федосеев Д.А.

”ФГУП СПО “АНАЛИТПРИБОР”, Смоленск

¹”МАТИ” - Российский государственный технологический университет

им. К.Э. Циолковского, Москва

E-mail: Kharitonov_sn@bk.ru

Традиционная технология производства электродов газочувствительных датчиков заключается в предварительном химическом синтезе нанокристаллического порошкового катализатора с использованием С, в котором углерод предотвращает рост кристаллов благородного металла, и последующим формированием пористого электрода путем отжига металл-полимерной пасты [1].

Основными недостатками данной технологии являются:

- загрязнение катализатора, как на этапе синтеза, так и на этапе формирования электрода, что приводит к увеличению фоновых токов;
- получение сплошного покрытия каталитической массы на подложке электрода, которое нарушается после отжига;
- толщина активного каталитического слоя (несколько десятков микрометров), что приводит к высокому потреблению драгметалла.

Все это ухудшает характеристики изготовленных электродов.

- Разработана и внедрена технология производства пленочных каталитических материалов на основе слоев из аморфного углерода методом ионно-плазменного осаждения. В основе таких пленок нанокompозитные углеродные слои, легированные благородными металлами (Pt и Au), осажденные на пористой фторопластовой подложке с помощью магнетронного распыления (МР) мишени из графита - Pt в аргоне [2]. Толщина слоев варьируется от 0,1 до 1 микрона. В этом случае каталитический агент осаждается совместно с углеродом. Изменяя его относительную концентрацию в пленке можно обеспечить требуемую удельную электропроводность и каталитическую активность композита [3, 4].

- Новая технология позволяет автоматизировать процесс изготовления электродов, снизить расход платины в электрохимическом датчике в три раза за счет уменьшения толщины активного слоя, добиться воспроизводимости процесса формирования Pt-C пленок от партии к партии.

- Путем изменения параметров процесса (времени экспозиции, величины мощности потока вещества, глубины вакуума) получены однослойные и многослойные структуры Pt-C катализатора с различными характеристиками (электрическая проводимость, селективность, Red-Ox потенциал). Выбраны оптимальные режимы процесса ионно-плазменного осаждения для промышленного производства электродов.

- Проведены исследования и сравнительный анализ состава и структуры углерод-платиновых каталитических слоев, полученных методом ионно-плазменного осаждения и каталитических слоев изготовленных по традиционной технологии на рентгеновском фотоэлектронном спектрографе и атомно-силовом микроскопе. Изучена устойчивость (стабильность) Pt-C катализаторов к агрессивным средам.

- Протестированы в амперометрическом режиме электрохимические датчики, изготовленные с использованием МР-осажденных электродов по чувствительности к кислым газам (H_2S , NO_2 , Cl_2 , NO) [3]. Измерены чувствительность, селективность, стабильность, динамические характеристики. Проверена стабильность датчиков на H_2S в составе приборов в течение одного года.

- Новая технология с использованием метода МР является базовой для изготовления электродов электрохимических сенсоров кислых газов.

Литература:

1. Takashi Goto, Takashi Ono and Toshio Hirai, Scripta mater. 44 (2001) 1187
2. Y.V. Pleskov, Y.E. Evstefeeva, A.M. Baranov, Diamond and Related Materials, 11 (2002) 1518
3. A. Naudon, D. Babonntau, D. Thiaudie, S. Leguien, Physica B 283 (2000) 69
4. A. Baranov, S. Fanchenko, L.Calliari, G. Speranza, L. Minati, S. Kharitonov, D. Fedoseev, A. Shorokhov and A. Nefedov, Surface and Interface Analysis, 38, 2006 (in press)
5. A. Baranov, S. Fanchenko, L.Calliari, G. Speranza, L. Minati, A. Shorokhov, D. Fedoseev, A. Nefedov, Diamond and Related Materials, 16 (2007) 1365.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ТИТАНОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА

Коштыл Ю.М., Ищенко О.М., Малков А.А., Малыгин А.А.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт

(Технический Университет), Санкт-Петербург

E-mail: spbti@rambler.ru

Композиты, полученные путём нанесения на высокопористую твердотельную матрицу титаноксидных структур с помощью метода молекулярного наслаивания (МН), обладают развитой удельной поверхностью и высокой термической стабильностью, что может использоваться при создании адсорбентов и катализаторов. Активность таких систем можно регулировать, задавая требуемый фазовый состав и толщину наращиваемого титаноксидного нанослоя. При синтезе по методу МН на формирование титаноксидных фаз влияют температурные режимы и влагосодержание газа-носителя в ходе реализации процесса.

В работе рассмотрены некоторые закономерности формирования с использованием основных принципов метода МН [1] титаноксидных структур на поверхности дисперсного пористого кремнезема. Синтез титаноксидных структур проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа с варьированием температуры синтеза и влажности потока газа-носителя. В качестве исходной матрицы использовали силикагель марки ШСКГ.

Исходная подложка и синтезированные композиты были исследованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА), электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО); измерена их удельная поверхность. Концентрацию титана в полученных композитах определяли с помощью фотоколориметрии (ФК) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС).

Было рассмотрено влияние количества циклов последовательной обработки исходной матрицы парами $TiCl_4$ и H_2O и условий их проведения на содержание и фазовый состав синтезируемых титаноксидных структур.

На основе силикагеля была синтезирована серия образцов (после 1, 2, 3, 4 циклов МН, nTi , где n – число циклов последовательной обработки), при температуре на всех

стадиях обработки, равной 350 °С, и постоянной влажности газа-носителя (азота), точка росы -55 °С. Согласно результатам ФК и АЭС концентрация титана в образце 1Тi составляет 3,7±0,4 мас. %. По мере увеличения цикличности обработки она возрастает до 9,8±0,4 мас. % для 4Тi. Удельная поверхность образцов в рассматриваемом ряду уменьшается с 268 м²/г (для исходного силикагеля) до 227 м²/г (для образца 4Тi).

Для образцов после 2-го цикла обработки на рентгенограммах идентифицируются рефлексы, характерные для анатазной и рутильной модификаций диоксида титана. По мере увеличения количества циклов последовательной обработки, отмечается возрастание интенсивности рефлексов. Для образца 4Тi проведена оценка соотношения фаз, составляющая 81,7% анатаза, 18,3% - рутила.

Содержание титана в образцах, полученных в условиях различной влажности потока газа носителя (точка росы (-30 °С) и (-55 °С) соответственно, образцы 1Тi(-30) и 1Тi(-55)), практически совпадали. Однако результаты РФА образца 1Тi(-30) показали, что уже после 1 цикла обработки на рентгенограммах фиксируются рефлексы, соответствующие фазе рутила, в то время как на рентгенограммах образца 1Тi (-55) не наблюдается рефлексов от какой-либо фазы диоксида титана.

Для серии nТi на графиках первой производной электронных спектров диффузного отражения наблюдали два максимума, соответствующих разным энергетическим состояниям титана. Первый максимум при 380 нм, характерный для анатаза, остаётся постоянным, в то время как второй, относящийся к рутильной модификации, сдвигается по мере увеличения количества циклов обработки кремнезёма от 400 до 415 нм. Отмеченное может быть вызвано либо увеличением количества соответствующей фазы на поверхности, либо изменением координационного окружения титана [2].

Из результатов СЭМ и РСМА было оценено соотношение концентрации титана в составе оксидных структур, находящихся внутри пор и на внешней поверхности частиц силикагеля.

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

Литература:

1. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений: СПб.: СПбГУ, 1996.- 256с.
2. Xingtao Gao, Simon R. Bare, J. L. G. Fierro, Miguel A. Banares, and Israel E. Wachs// J. Phys. Chem. В 1998, 102, 5653-5666

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ
АЛЮМИНИЯ**

Круглова М.А., Ярошенко М.П., Голосман Е.З.

Новомосковский институт азотной промышленности (ОАО НИАП), Новомосковск

E-mail: makrug@niap.novomoskovsk.ru

В научной литературе широко освещается использование диоксида циркония в качестве носителя и катализатора для различных процессов. Известно, что материалы, полученные на основе низкотемпературных кубической или тетрагональной модификаций диоксида циркония, обладают гораздо более развитой поверхностью, по сравнению с моноклинным ZrO_2 . Имеются сообщения о стабилизации высокодисперсного состояния диоксида циркония при введении различных катионов Me^{2+} и Me^{3+} [1], в частности Al^{3+} и Ca^{2+} , что ряд авторов связывают с наличием метастабильной низкотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 . Как правило, высокодисперсные цирконийсодержащие системы получают соосаждением или золь-гель методом. В данной работе был предложен метод получения высокодисперсных цирконийсодержащих оксидных систем с использованием твердофазных соединений алюминия.

Были синтезированы $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$ каталитические системы различного состава и изучено их формирование методами РФА, ДТА, ИКС, а также исследована пористая структура и кислотность поверхности. Для приготовления $Zr-Al-Ca-O$ и $Zr-Al-O$ образцов использовали моно- и диалюминат кальция и $\gamma-Al_2O_3$ соответственно.

Рентгенографическое исследование полученных образцов показало, что полученные $Zr-Al-Ca-O$, $Zr-Al-O$ образцы и гидратированный оксид циркония (ГОЦ) представляют собой рентгеноаморфные вещества. Однако, после прокаливании при температуре 400 °С проявляются явные различия в фазовом составе ГОЦ, $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$, связанные с кристаллизацией диоксида циркония. Во всех образцах ГОЦ появляются кристаллические метастабильная тетрагональная и стабильная моноклинная фазы ZrO_2 , причем при прокаливании в интервале температур 400 – 1000 °С наблюдается постепенная трансформация тетрагональной фазы ZrO_2 до полного перехода в моноклинную фазу. В образцах $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$ рентгеноаморфная фаза сохраняется до температуры прокаливании 600 – 700 °С. Во всех образцах, содержащих алюминиевый компонент,

размер кристаллитов ZrO_2 при всех температурах прокаливания значительно меньше, чем для образцов ГОЦ, и при температуре прокаливания $800\text{ }^\circ\text{C}$ составляет порядка $60 - 100\text{ \AA}$.

По данным ДТА во всех алюминийсодержащих образцах отсутствует характерный экзоэффект при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с кристаллизацией диоксида циркония из аморфной фазы. В то же время, наблюдается слабовыраженный растянутый в широком интервале температур экзоэффект в более высокотемпературной области, что хорошо согласуется с данными РФА.

Приведенные выше факты подтверждаются и данными ИК-спектроскопического исследования. Наблюдаемые изменения положения линии (111) тетрагональной фазы ZrO_2 на рентгенограммах $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$ образцов свидетельствуют об образовании твердых растворов.

Определение удельной поверхности показало, что алюминийсодержащие образцы имеют большую поверхность, чем полученный в аналогичных условиях образец ГОЦ и сохраняют развитую поверхность до высоких температур прокаливания ($130 - 140\text{ м}^2/\text{г}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$). Распределение пор по размерам у образцов $Zr-Al-Ca-O$ и $Zr-Al-O$ заметно отличается от ГОЦ, $\gamma-Al_2O_3$ и гидратированных алюминатов кальция, таким образом, наряду с особенностями формирования структуры бинарных и тройных цирконийсодержащих систем, проявляются и особенности их текстуры.

Результаты исследования кислотных свойств поверхности образцов методом ТПД NH_3 указывают на значительное взаимное влияние компонентов в бинарной и тройной системе. Наиболее ярко выраженные отличия в кислотных свойствах поверхности бинарных систем наблюдаются для 50% $Zr-Al-O$ образца. Характерные особенности, связанные с появлением новых типов кислотных центров поверхности, позволяют также предполагать возможное использование $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$ систем в качестве катализаторов или носителей для ряда процессов.

Полученные данные свидетельствуют о наличии глубокого взаимодействия в $Zr-Al-O$ и $Zr-Al-Ca-O$ системах. Показано, что введение алюминатов кальция стабилизирует низкотемпературную высокодисперсную тетрагональную фазу ZrO_2 , позволяет получать относительно простым методом системы с развитой поверхностью и высокой механической прочностью. Таким образом, возможно создание систем на основе оксидов циркония с заданными свойствами и использование их в качестве носителя и катализатора для различных процессов.

Литература:

1. T. Klimova, M.L. Rojas, P. Castillo et. Al. Microporous and Mesoporous Mater. 1998. V. 20. P. 293-306.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ Mn-ЗАМЕЩЕННОЙ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

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

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

E-mail: selenam@catalysis.nsk.su

Ранее было обнаружено [1], что катализаторы на основе Mn-содержащих кордиеритов являются активными в высокотемпературной реакции окисления аммиака. Однако активность таких катализаторов в значительной степени зависит от условий их приготовления. В данной работе были приготовлены и исследованы катализаторы с каркасной структурой кордиерита, в которых оксид магния частично или полностью замещен на оксид марганца. Изучено влияние продолжительности и типа механо-химической активации, температуры и времени прокаливания блоков, количества вводимого оксида марганца на физико-химические свойства кордиеритовой керамики.

В качестве компонентов кордиеритовой шихты использовали природные материалы: глину, тальк и Al_2O_3 -содержащие соединения, Mn_2O_3 . Количество вводимого оксида марганца рассчитывали из учета полной или частичной замены оксида магния. Для активации исходных компонентов использовали дезинтегратор, планетарную и виброшаровую мельницы. Показано, что большая степень измельчения частиц, достигающаяся при использовании планетарной мельницы, позволяет получить уже при температуре прокаливания 1150 °С практически монофазный продукт с незначительной примесью фаз шпинели и кварца. К увеличению содержания фазы кордиерита также приводит увеличение температуры (1000–1250 °С) и времени прокаливания катализаторов (4-12 часов). Обнаружено, что катализаторы, имеющие большое количество примесных фаз в своем составе, обладают более низкой активностью в реакции окисления аммиака по сравнению с хорошо окристаллизованными Mn-замещенными кордиеритами. Введение оксида марганца также ускоряет кристаллизацию кордиерита, что связано, по-видимому, с изоморфным замещением Mg^{2+} на Mn^{2+} , а также увеличивает активность кордиерита к спеканию. При полном замещении MgO на MnO происходит резкое уменьшение удельной поверхности и изменение пористой структуры катализаторов. Кроме того, добавление оксида марганца улучшает реологические свойства шихты, что позволяет изготавливать блоки различной геометрической формы.

Литература:

1. Isupova L.A., Zolotarskii I.A., Kulikovskaya N.A et.al. Chemreactor 17, 2006, Athens-Crete, Greece. CD.

**МЕДНО-МОЛИБДАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ САЖИСТОГО
УГЛЕРОДА****Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г.**

*Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного
отделения РАН, Хабаровск
E-mail: makarevich7@mail.ru*

Одним из путей решения проблемы загрязнения атмосферы частицами сажи, образующимися при сжигании дизельных и мазутных топлив, является обработка автомобильных выхлопных газов с использованием гетерогенных катализаторов, размещенных на керамических или металлических носителях [1, 2]. Для решения этой и ряда других задач большое внимание уделяется разработке таких новых способов синтеза мелкодисперсных сложнооксидных катализаторов, которые бы обеспечивали достижение однородности микроструктуры, химического и фазового состава полученных продуктов. Одним из методов, отвечающим этим требованиям, является экстракционно-пиролитический метод синтеза. Сущность метода заключается в использовании в качестве прекурсора для синтеза катализатора органических экстрактов металлов, взятых в требуемых соотношениях. В дальнейшем органическая смесь подвергается пиролизу до образования аморфных оксидов, которые в результате твердофазного синтеза образуют сложнооксидное соединение с заданной стехиометрией.

Экстракционно-пиролитическим методом проведен синтез медно-молибдатных систем (CuMoO_4 , $\text{MoO}_3\text{-CuMoO}_4$, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$) с различным соотношением оксидных компонентов. Показано, что влияние метода синтеза на каталитическую активность молибдата меди в системе $\text{MoO}_3\text{-CuMoO}_4$ более существенно, чем количественное соотношение фаз. Системы, синтезированные пиролизом смесей органических экстрактов, способны понижать температуру воспламенения сажи от 587 °С (при некаталитическом горении) до 417 °С, наиболее активная фаза CuMoO_4 – до 404 °С, образцы, полученные твердофазным спеканием оксидов с последующим помолом, – до интервала 460-480 °С, в этом случае, максимальное снижение до 427 °С происходит при использовании помолотых образцов чистого оксида молибдена.

СД-1-30

Проведён кинетический анализ неизотермических термогравиметрических кривых, определены параметры скорости процессов каталитического горения и установлен наиболее вероятный модельный механизм, описывающий скорость образования трёхмерных зародышей по экспоненциальному закону $f(\alpha) = (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^p$. Ход экспериментальных изотермических кривых для MoO_3 соответствует механизму G6 (значению параметра p в уравнении 0,25), для CuMoO_4 – G5 (значению параметра p в уравнении 0,33). Выявленные особенности кинетики процессов каталитического горения указывают на высокую, по сравнению с MoO_3 , скорость образования кислородных вакансий на поверхности CuMoO_4 .

Литература:

1. Stanmore B.R., Brilhas J.F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and model. Carbon. 2001. Vol. 39. P. 2247-2268
2. Крылова А.В., Михайличенко А.И. Церийсодержащие платиновые и палладиевые катализаторы//Химическая технология. 2003, N 2. С. 13-21
3. Холькин А.И., Патрушева Т.Н.. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ, ОТ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА

Маргулис Н.И., Егорова Е.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии

(МИТХТ) им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: nhsigt@mitht.ru

В настоящее время значительное число публикаций в научной периодике, связанных с изучением каталитических процессов, уделяет внимание применению в гетерогенном катализе углеродных материалов. Перспективность применения углеродных адсорбентов и носителей катализаторов обусловлена доступностью сырья для их производства, невысокой стоимостью, регенерируемостью, низким удельным расходом, универсальностью, допускающей их применение в целом ряде каталитических процессов, возможностью утилизации с извлечением ценных компонентов. Известно, что катализаторы на основе углерода широко применяются в процессах основного органического синтеза. Наряду с традиционными углеродными носителями – активными углями на сегодняшний день широко исследуются и новые углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графитизированные нановолокна, различные композиционные материалы на основе углеродных структур, в частности сибунит, фуллерены. Постоянное совершенствование технологий производства этих материалов позволяет получать носители с заданными физико-химическими и структурными характеристиками, что особенно важно при разработке и приготовлении высокоселективных и активных каталитических систем для промышленных процессов.

В ходе данного исследования проведено изучение влияния условий синтеза углеродных волокон (Табл.1) на их каталитические свойства в процессе превращения метилового спирта.

Таблица 1. Условия синтеза образцов углеродных нановолокон.

№	Катализатор	Сырье	Температура
1	$\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{CO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	пропан-бутановая фракция	700 °С
2	ГИАП-16 (Ni-содержащий)	пропан-бутановая фракция	700 °С
3	СА-1В (Fe-содержащий)	ретурные газы аммиачного производства	400 °С

СД-І-31

В случае углеродных нановолокон физико-химические показатели образцов в значительной степени определяются условиями их приготовления, поскольку металлы, входящие в состав катализаторов, инкапсулируются в структуру нановолокон.

Процесс превращения метанола проводили в присутствии углеродных нановолокон, синтезированных в присутствии кобальт- (Co-ВУ), никель- (Ni-ВУ), и желесосодержащих (Fe-ВУ) катализаторов (далее исходные), и образцов этих волокон, подвергнутых деметаллизации. Процесс деметаллизации оказывает существенное влияние на физико-химические показатели образцов нановолокон (Табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические показатели образцов углеродных материалов.

Наименование показателей	Единицы измерения	Исходные образцы			Деметаллизированные образцы		
		Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ	Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ
Удельная поверхность по адсорбции фенола	м ² /г	89	40	86	103	65	173
Удельный объем пор по воде	см ³ /г	1,8	1,75	1,2	1,9	2,4	3,3
Остаточная зольность	%масс	9,2	23	38	3,8	19,0	2,2

Установлено, что частица металла катализатора, примененного для синтеза углеродного нановолокна, активно участвует во взаимодействии с метанолом. В присутствии исходных образцов Co-ВУ и в меньшей степени Ni-ВУ в области высоких температур происходит разложение метанола на синтез-газ, а в присутствии исходного образца Fe-ВУ в основном протекают реакции дегидрирования метанола и метанообразования, в то время как деметаллизированные нановолокна практически не активны в процессе превращения метанола.

В присутствии медьсодержащих образцов на основе деметаллизированных нановолокон в основном протекает процесс дегидрирования метанола, что характерно для всех медьсодержащих катализаторов. В присутствии медьсодержащего катализатора на основе исходного Ni-ВУ в значительной степени протекают реакции образования метана и диоксида углерода. Наличие меди и кобальта способствует протеканию реакции разложения метанола на синтез-газ. В присутствии меди и железа существенно возрастают конверсия и селективность системы по метилформиату, что может быть обусловлено ростом удельной поверхности и объема пор катализатора.

Таким образом, варьируя условия синтеза углеродных нановолокон можно получать каталитические системы с заданными свойствами.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ОКСИДА ТИТАНА И ГЕТЕРОСТРУКТУР TiO₂-CdS

Мирончик Е.В., Шишкин Н.Я., Богомазова Н.В.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: n1@tut.by

Для фотоэлектрохимического способа получения товарных продуктов из воды и водных растворов необходимо разработать эффективный материал (структуру) фотоэлектрохимического преобразователя, отвечающего ряду требований:

- высокий к.п.д.
- эффективное поглощение солнечного излучения (низкий коэффициент отражения, поглощение большей части спектра видимого излучения)
- химическая стойкость к используемым средам
- длительный ресурс работы без потерь фотокаталитических свойств
- невысокая себестоимость
- ряд других.

Интерес к диоксиду титана связан с его уникальными физическими и химическими свойствами. Интересными являются сенсорные и каталитические свойства оксида титана. Для него, как и для многих фотокатализаторов, остаются нерешёнными такие проблемы, как эффективное использование спектра солнечного излучения, низкая эффективность поглощения излучения падающего под углом к поверхности, что требует применения механизмов слежения. Всё это приводит к увеличению стоимости систем и сводит к минимуму экономическую эффективность использования солнечного излучения.

Решением части этих проблем является разработка фотоэлектродных материалов на основе нанотрубок из диоксида титана (TiO₂-НТ). Такая структура позволяет эффективно поглощать световое излучение независимо от угла падения к поверхности последнего, создавать развитую поверхность переходных слоёв. Для увеличения используемой доли солнечного спектра необходимо создание композитных гетероструктур с полупроводниками с меньшей шириной запрещённой зоны, например, TiO₂/CdS.

СД-I-32

Нанотрубки оксидов переходных металлов, прежде всего, титана, синтезированы лишь в последние годы. Основными методами синтеза различных наноразмерных форм диоксида титана являются химический и темплатный. Однако значительно больший интерес представляет электрохимический метод получения TiO_2 -НТ путем анодного окисления полоски металлического титана в водном растворе HF. Анодные плёнки диоксида титана можно использовать в качестве фотоэлектродов, также формировать на их основе сложные структуры с гетеропереходами. Метод прост и не требует сложного дорогостоящего оборудования.

Определены условия анодирования титана при которых происходит рост оксидной плёнки в виде нанотрубок. Определены оптимальные условия: концентрация HF=1% масс. и $U=20$ В. Нанотрубки образуют высокоплотную, однородную решетку. Вершинки трубок открыты, а низ – закрыт. Диаметр трубок, лежащий в пределах 25-65 нм, увеличивается с ростом напряжения окисления. Однако их длина не зависит от времени и определяется условием достижения динамического равновесия, когда скорость роста оксидной плёнки равна скорости растворения последней в растворе HF:



Построена диаграмма распределения нанотрубок по диаметрам для образцов, полученных при анодном напряжении 20В и концентрации HF = 1% масс., и оценена удельная площадь поверхности диоксида титана. Максимум распределения приходится на диаметр 40 нм. Расчётная удельная площадь поверхности равна около 50 м^2 .

Гетероструктуру Ti-TiO₂-CdS получали путём последовательной пропитки анодированного титана в растворах, содержащих ионы Cd^{2+} и сульфид-ионы, и по данным микроскопических исследований установлено, что после внедрения в структуру CdS произошло закрепление последнего как на поверхности, так и в порах оксидной пленки.

Изучено влияние освещения на фотоэлектрохимические свойства электродов как с внедренным CdS, так и без него, Ti-TiO₂-CdS (Ti-TiO₂)/Na₂SO₃+NaOH/Pt, причем выявлено, что напряжение в разомкнутой цепи под влиянием различных источников излучения U_{xx} образцов, содержащих в структуре CdS, оказалась выше к свету галогенной лампы, чем образцов из чистого диоксида титана. Полученные значения U_{xx} свидетельствуют о достаточно эффективном разделении зарядов.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ – КАТАЛИЗАТОР ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Рабушка Е.А.¹

Белорусский государственный технологический университет Минск, Беларусь

¹ОАО «Могилевхимволокно», Могилев–35, Беларусь

E-mail: man@bstu.unibel.by

Композиты на основе смешанных оксидов получали методами гомогенного соосаждения, золь-гель и ориентированного наращивания в виде порошков, гибридных ксерогелей, образцов, имеющих морфологию «ядро – оболочка». В качестве исходных компонентов использованы алкоксиды, а также неорганические производные титана и кремния.

Композиты $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, содержащие менее 10 мол. % TiO_2 , имеют структуру, подобную кремнезему, в которой титан замещает кремнезем без изменения координации по кислороду. При содержании более 50 мол. % TiO_2 происходит фазовая сепарация, сопровождаемая кристаллизацией анатаза при температурах выше 600 °С.

Независимо от природы исходных компонентов удельная поверхность композита возрастает с увеличением доли кремнеземсодержащего компонента и уменьшается с возрастанием температуры прокалики. Увеличить термическую стабильность структурно-адсорбционных характеристик возможно путем предварительной гидротермальной обработки образцов перед прокаликой и увеличением в композите доли кремнеземсодержащего компонента. Гидротермальная обработка гидрогеля композита способствует разделению фаз и кристаллизации титаносодержащего компонента на 150–200 °С ниже по сравнению с прокаликой на воздухе с сохранением размеров кристаллитов TiO_2 на уровне единиц нанометров.

Применение композита на основе оксидов титана и кремния в процессе поликонденсации эфиров терефталевой кислоты позволяет уменьшить в 15–20 раз количество вводимого катализатора по сравнению с оксидом сурьмы, тем самым изменить экологический статус процесса и повысить степень чистоты получаемого полимера.

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

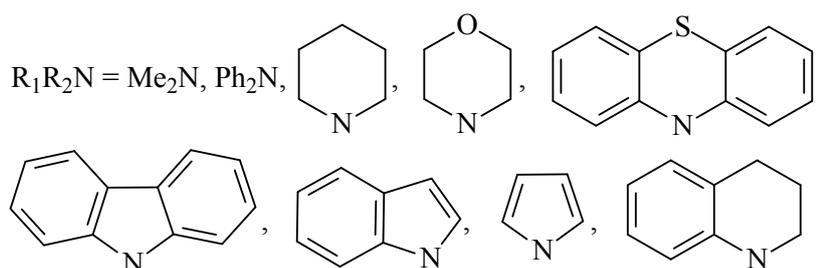
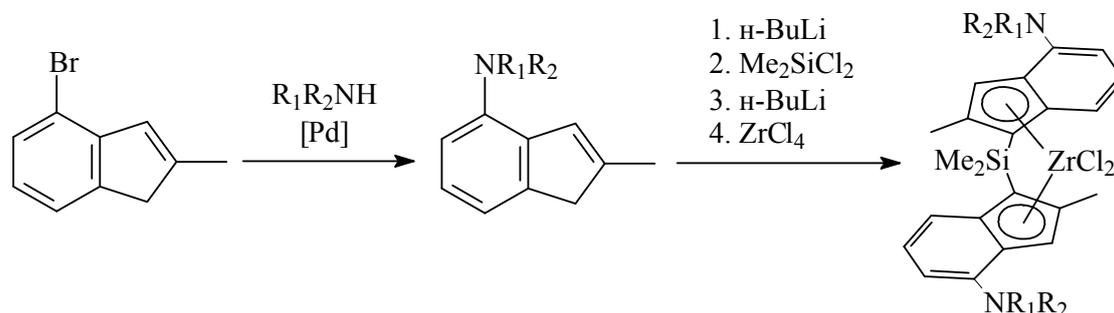
Никулин М.В., Воскобойников А.З.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: nik2son@mail.ru

Катализаторы на основе рацемических *анса*-цирконоценов, включающих диметилсилил-*бис*-инденильный лиганд с арильными заместителями в положении 4 инденильных фрагментов, как известно, проявляют высокую активность и стереоселективность в процессе полимеризации α -олефинов [1]. Целью работы являлся синтез и изучение каталитических свойств различных *анса*-комплексов циркония с электронодонорными азот-содержащими заместителями в четвертом положении инденильного фрагмента.



В ходе работы были изучены условия проведения реакции палладий-катализируемого аминирования 4-бром-2-метилиндена различными азотистыми нуклеофилами, позволяющей с высокими выходами получить соответствующие азот-содержащие индены. На следующем этапе из полученных инденов был осуществлен синтез диметилсилил-*бис*-инденильных лигандов, а также соответствующих *анса*-цирконоценов.

Показано, что катализаторы на основе полученных комплексов, активированных МАО, проявляют высокую активность в полимеризации пропилена и позволяют получить высоко изотактический полимер.

Литература:

1. Spaleck, W., Küber, F., Winter, A., Rohrmann, J., Bachmann, B., Antberg, M., Dolle, M., Paulus, E. F., *Organometallics*, 1994, V. 13, P. 954.

**СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ПЛАТИНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО
КОМПОНЕНТА, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ
С НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Охлопкова Л.Б., Лисицын А.С., Шалагина А.Е., Исмагилов З.Р.

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

E-mail: mila65@catalysis.ru

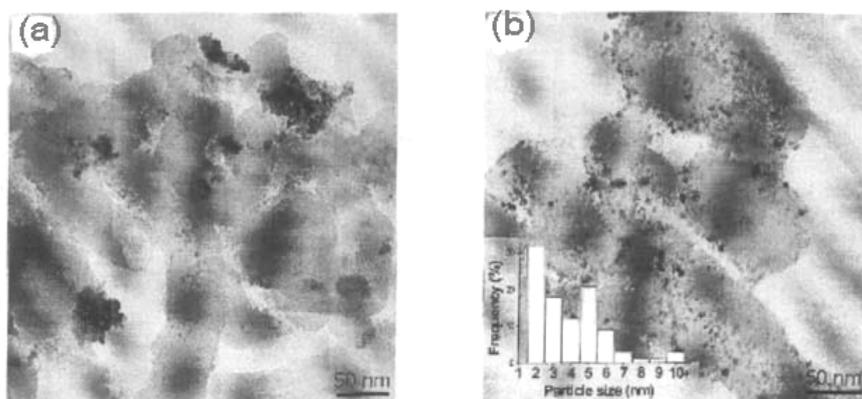
Углеродные материалы, содержащие нанесенные металлы платиновой группы, нашли широкое применение в катализе. Как правило, катализаторы, содержащие платину на углеродном носителе, получают из хлорида платины. Известные способы приготовления катализаторов основаны на способности этих солей к гидролизу в щелочной среде и образованию небольших частиц оксида/гидроксида на поверхности активированных углей и саж, при этом содержание металла ограничивается в пределах от 1 до 10 вес. %. В последнее время возрастает потребность в каталитических системах с высокой активной поверхностью (как в топливных элементах) на новых носителях, которые характеризуются относительно низкой удельной поверхностью (углеродные нановолокна и нанотрубки) [1]. Для решения этих задач были предложены новые методы приготовления катализаторов, однако, получение высокопроцентных платиновых катализаторов с высокой дисперсностью остается актуальной задачей, особенно при приготовлении безхлоридных катализаторов.

В данной работе мы оценили возможность решения этой задачи путем использования нитрата платины (IV) в качестве предшественника металла. Исследования, проведенные Dou и др. [2], показали, что раствор нитрата Pt содержит олигомеры оксида/гидроксида платины, которые легко адсорбируются на Al_2O_3 и образуют нанесенные частицы размером ~1 нм при содержании Pt=2 вес. %. Примеры использования нитрата Pt для приготовления катализаторов Pt/C в литературе не описаны.

Раствор нитрата Pt был приготовлен из $H_2Pt(OH)_6$ в 15 HNO_3 . Предшественник Pt наносили пропиткой по влагоемкости, затем образец сушили и восстанавливали в токе водорода. Для сравнения с образцами, полученными из нитрата Pt, катализаторы Pt/C были приготовлены также адсорбцией H_2PtCl_6 с последующим гидролизом в щелочной

среде и восстановлением формиатом натрия [1]. Дисперсность Pt оценивали с помощью электронной микроскопии и СО хемосорбции. В качестве носителя были использованы два типа углеродных нановолокон (УНВ), различающихся расположением графитовых слоев. Носители были охарактеризованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемого восстановления.

Традиционный гидролизный метод обеспечивает высокую дисперсность образцов при низком и среднем содержании Pt, в то время как нитратный метод – при высоком содержании Pt. Исследование с помощью электронной микроскопии показало существенные различия 30 вес. % Pt/C (рис.). При гидролизе H_2PtCl_6 образуются цепи и агломераты, причем их размеры больше на носителе УНВ-2 с низкой удельной поверхностью (рис. а). Наоборот, при нанесении нитрата Pt на УНВ-2 образуются дисперсные частицы, равномерно распределенные по поверхности носителя (рис. б) .



Концентрация кислородных групп на поверхности носителя является наиболее важным фактором, влияющим на состояние активного компонента. Высокая концентрация и олигомерная структура нитрата Pt, по-видимому, способствует взаимодействию между предшественником и носителем через лигандный обмен. Дисперсность образцов изменялась незначительно при варьировании условий сушки и восстановления. Стадия пропитки оказывает более существенное влияние. Высокая концентрация предшественника способствует образованию больших частиц оксида Pt.

Таким образом, нитрат Pt может быть использован в качестве предшественника металла при приготовлении высокодисперсных катализаторов Pt/C с высоким содержанием активного компонента. Приготовление проводится в растворах, не содержащих хлорид-ионы и органические добавки, и является простым в исполнении.

Литература:

1. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, N.V. Shikina, A.S. Lisitsyn, L.B. Okhlopkova, Ch.N. Barnakov, Masao Sakashita, Takashi Iijima, Kenichiro Tadokoro, Catal. Today 102-103 (2005) 58-66.
2. Dou, D.-J. Liu, W.B. Williamson, K. C. Kharas, H. J. Robota, Appl. Catal. B 30

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ
ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ
(ПРОЦЕСС БИФОРМИНГ)**

Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: goldim@ihcp1.oscsbras.ru

Процесс Биформинг основан на вовлечении углеводородных газов C_3-C_4 в совместную переработку с прямогонными бензинами широкого фракционного состава [1-3]. С целью изучения природы каталитического действия и направления совместных превращений углеводородов, были проведены термодинамические расчёты и исследования каталитических свойств в модельных реакциях сопряжённой ароматизации C_3-C_4 и C_{5+} алканов. Полученные результаты позволили установить, что необходимым условием реализации совместных превращений является наличие в катализаторах активных центров содержащих пары льюисовских кислотных центров различной силы. В качестве таких пар выступают поверхностные комплексы платины $PtCl_xO_yL_z$ ($Pt^{\sigma}-L_z$), где ионы платины (Pt^{σ}) выполняют роль мягких льюисовских центров, а L_z выполняют роль жестких льюисовских центров и представляют собой катионы Al^{3+} кристаллической решётки Al_2O_3 . На основе полученных данных, проведён целенаправленный синтез образцов катализаторов, с высокой эффективностью превращения смеси C_3-C_4 и C_{5+} алканов в C_{6+} изопарафиновые и ароматические углеводороды.

Для проведения пилотных испытаний совместного превращения C_3-C_4 и C_6-C_{11} была приготовлена опытная партия катализатора и испытана на технологическом стенде биформинга с производительностью по углеводородному сырью 2.5 л/сутки. В процессе пилотных испытаний нового катализатора при переработке 15% пропан – бутановой фракции к массе прямогонного бензина достигнута конверсия C_{3-4} в C_{5+} на уровне 70 %, что обеспечило получение высокооктанового компонента бензина с ИОЧ 100 – 102 п. с выходом 96% масс. в расчёте на прямогонный бензин.

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. Проведены промышленные испытания процесса Биформинг. 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.

Использование новых катализаторов и каталитического процесса Биформинг способствует решению ряда важных технологических и экономических задач:

- расширяется сырьевая база производства высокооктановых компонентов современных бензинов за счёт вовлечения в переработку предельных углеводородов состава C_3 - C_4 , что в масштабах страны эквивалентно дополнительному производству в РФ до 3 млн. тонн автобензинов в год;

- появляется новое направление квалифицированной переработки сопутствующих в газодобыче и нефтепереработке сжиженных газов в продукты большей химической ценности;

- при вовлечении в переработку до 15% масс. C_3 - C_4 алканов достигается увеличение выхода от 7 до 10% масс. высокооктановых компонентов автобензинов.

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 РСТ/24 2006/ 000066, № публикации WO 2007/091912 А 1 от 16.08.2007.

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АРГОНА
КАК СПОСОБ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Cu}/\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$**

Пылинина А.И., Ягодковская Т.В.¹, Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: pylinina@list.ru

Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде и аргоне успешно применялась для модифицирования и регенерации цеолитных и мезопористых фосфатных катализаторов при сохранении их кристаллической структуры [1-3]. Для конкретных объектов необходима разработка индивидуальных методик с целью определения оптимальных условий плазмохимической обработки.

Обработка натрий-медь-цирконий фосфатов семейства NASICON в плазме кислорода дезактивирует центры дегидрирования бутанола-2 и позволяет в 1,5 – 3 раза увеличить выход бутенов с селективностью 100% [2]. Активность литиевых фосфатов структуры LISICON зависит от выбора плазмообразующего газа – H_2 , O_2 , Ar [3].

Целью настоящей работы было изучение каталитических превращений бутанола-2 на натрий-цирконий-фосфате /NЗР/ с нанесенной медью до и после плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде аргона.

Образцы $\text{Cu}^{2+}/\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ с различным содержанием меди получали путем пропитки NЗР раствором CuCl_2 и последующих термообработок по методике синтеза тройных Na-Cu-Zr-фосфатов, разработанной в Нижегородском госуниверситете [4]. Количество нанесенной меди соответствовало составу $\text{Na}_x\text{Cu}_{1-2x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x_{\text{Cu}}=0$ (контрольный образец 1), 0,15 (2), 0,25 (3) и 0,35 (4). Условия ПХО – $p_{\text{Ar}}=0,8$ мм. рт.ст., ток накала $I = 200$ мА, напряжение на электродах $U = 1,8$ кВ, $t = 260$ °С.

Изменение кислотных свойств поверхности $\text{Cu}^{2+}/\text{NЗР}$ до и после ПХО тестировали по адсорбции пиридина и установили, что число кислотных центров линейно возрастает с содержанием меди и увеличивается в 1,5 – 2,5 раза после ПХО.

Активность $\text{Cu}/\text{NЗР}$ в каталитических превращениях бутанола-2 изучали в интервале температур 200-370 °С в проточных условиях с хроматографическим анализом продуктов (табл.1). В реакции дегидратации активность исходного двойного фосфата выше, чем активность модифицированных медью образцов. В отличие от образца 1, на образцах 2 - 4 протекала также и реакция дегидрирования. Максимальной активностью обладал образец с минимальным количеством меди, причем основным продуктом превращения спирта, в отличие от тройных фосфатов, являлся МЭК.

После ПХО активность исходного фосфата практически не изменилась, а общая конверсия бутанола-2 на медьсодержащих образцах увеличилась. При этом селективность реакции дегидрирования после ПХО осталась прежней.

Табл.1. Влияние ПХО в аргоне образцов Cu/NZP на общую конверсию, селективность образования метилэтилкетона и значения энергии активации дегидратации и дегидрирования спирта

номер образца (x_{Cu})			1 (0)	2 (0,15)	3 (0,25)	4 (0,35)
до ПХО	W, %	350 °C	16	28	19	15
	S _{МЭК} , %	350 °C	0	80	55	53
	E _a , кДж/моль	бутены	82	128	103	105
		МЭК	-	33	22	33
после ПХО	W, %	350 °C	19	33	35	38
	S _{МЭК} , %	350 °C	0	81	57	55
	E _a , кДж/моль	бутены	90	98	154	141
		МЭК	-	131	143	148

Активация плазмой аргона катализаторов характерна только для образцов с повышенным содержанием меди (общая конверсия спирта увеличивается с ростом x_{Cu}). Для обработанных в плазме образцов Cu/NZP общая конверсия W не зависит от количества введенной меди. Обработка в плазме аргона образцов 3 и 4, по-видимому, способствует редиспергированию меди. В то же время ПХО в аргоне практически не влияет на селективность дегидрирования, но значения энергии активации образования продуктов изменяются. После ПХО значения E_a обеих реакций увеличились: отметим, что энергия активации реакции дегидрирования (образования МЭК) возросла в несколько раз. Это связано с тем, что состояние Cu центров изменилось - прочность связи спирта с поверхностью катализатора уменьшилась. Рост процента превращения спирта после обработки образцов в плазме аргона связан с ростом числа каталитически активных центров в 5-15 раз, о чем можно судить по увеличению пред-фактора.

Все обработанные в плазме образцы сохраняли свою активность в течение всех опытов (40 часов), в то время как катализаторы без ПХО после 20 часов дезактивировались с уменьшением общей конверсии бутанола в 1,5–2 раза. Стабильность центров, сформированных в плазме аргона, согласуется с данными [3].

Литература:

1. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. //Тез. докл. 4-ой Российской конференции “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”. Стерлитамак. 2000. С. 188.
2. Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. // ЖФХ, 2005. Т.79. №4.
3. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Иванов-Шиц А.К., Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // ЖФХ, 2006, Т.80, № 6.
4. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И.//Неорганические материалы.1998.Т.34.- №3

**РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ
ФРАКЦИЙ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ****Рустамов М.И., Аббазде Х.И., Исмаилов Э.Г.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
E-mail: spinel@azeurotel.com*

В настоящем сообщении представлены результаты исследований катализаторов гидрокрекинга нефтяных фракций, углеводородных смесей и индивидуальных углеводородов, проведенных за последние 15 лет в Институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана. Приводятся экспериментальные результаты применения методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии ультрафиолетовой и видимой областей в варианте диффузного отражения, измерения магнитной восприимчивости, электронного магнитного резонанса, дифференциального термического анализа, а также хроматографического анализа состава продуктов реакции в зависимости от условий проведения реакции, состава катализатора, содержания активной компоненты, зарядового распределения катионов и размера кластерных образований. Исследовано состояние катализаторов и распределение продуктов реакции в зависимости от длительности проведения реакции гидрокрекинга, состояния активной компоненты от времени воздействия реакционной среды. Совокупность полученных результатов однозначно показывает, что каталитическая активность и распределение продуктов реакции сложным образом зависят от размера частиц активной компоненты катализатора. Этот результат побудил нас уделить значительное внимание получению катализаторов с различным размером активной компоненты и равномерным распределением его на носителе. Так были получены катализаторы на основе оксидов алюминия, кремния, алюмосиликатов, цеолитов различного строения с достаточно узким распределением по размерам частицами никеля. Для получения образцов с такими характеристиками нами были разработаны способы приготовления катализаторов с использованием сверхкритических сред, принципиально отличающиеся от традиционных. В частности, мы получили активные частицы никеля с размерами в основном от нескольких десятков до сотен ангстрем на указанных

подложках с достаточно узким распределением по размеру. Равномерное распределение малых частиц катализатора по поверхности носителя обеспечивало высокую селективность синтезированных катализаторов в исследуемых реакциях. В частности, синтезированные системы с частицами активной компоненты 20-30 Å в течение длительного времени сохраняли высокие показатели активности и селективности в реакции гидрогенолиза С-С связи н-гексана. Совокупность проведенных исследований послужила основой для разработки технологии процесса легкого гидрокрекинга нефтяных фракций с использованием катализаторов нового поколения.

В последнее десятилетие заметна значительная активность в изучении вопросов чувствительности реакций к структуре катализаторов, нестехиометрии стабилизированных в ней фаз. Ряд работ был специально посвящен структуре и составу поверхности, ее возможным изменениям, перестройкам под воздействием реакционной среды, условиям проведения опыта, под действием предварительной обработки, изучению влияния размера кристаллитов на каталитические свойства. Исследования показали, что гидрогенолиз С-С-связи, как и реакции окисления, изомеризации чувствителен также к деталям поверхности, включая нестехиометрию, дефектность формирующихся структур.

**РАЗРАБОТКА НАНЕСЕННОГО ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНОГО
МАРГАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО
ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ**

Сафаров Р.З., Тумабаев Н.Ж., Селенова Б.С.

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

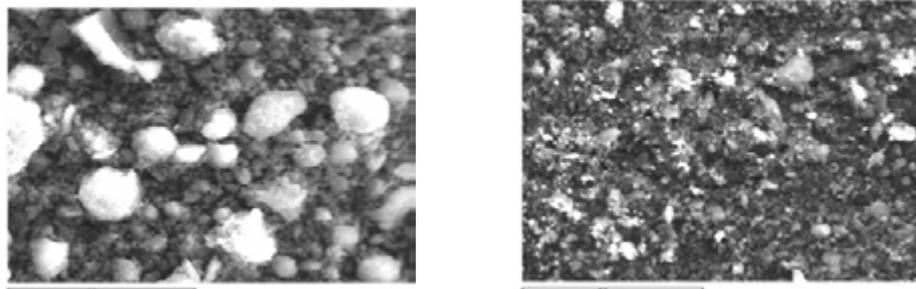
E-mail: alima@nursat.kz

Одним из способов получения эффективных и селективных катализаторов на основе металлокомплексных систем является использование в качестве лиганда макромолекул растворимых полимеров. Закрепления таких комплексов на минеральных носителях приводит к повышению устойчивости и стабильности катализаторов. В нашей работе были исследованы полимер-ферроцианидные комплексы переходных металлов (Cu^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+}) нанесенные на алюмосиликат (марки Siral-40), модифицированные полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

В данных катализаторах активным компонентом являлся комплекс переходного металла, закрепленный на поверхности твердого носителя с помощью полимера. Последний прочно адсорбировался на оксиде и связывался химически с металлокомплексом через азотные группы. Закрепление комплекса металла путем связывания с полимером значительно упрощает процесс приготовления и обеспечивает образование наноразмерных частиц активной фазы, равномерно распределенной по поверхности носителя, что значительно улучшает каталитические свойства сформированных систем.

Для выявления особенностей формирования активных центров при взаимодействии трех компонентов системы – комплекса переходного металла, полимерного лиганда и твердого носителя – и изучения их изменений после проведения каталитического процесса было проведено физико-химическое исследование разработанного катализатора методами ЭМ, ИКС, МС, РФА.

Применение растрового электронного микроскопа позволило выявить изменения поверхности катализатора при нанесении полимерного лиганда и активной фазы. После нанесения на модифицированную ПГМГ подложку активной фазы на поверхности носителя обнаруживается более глубокое измельчение частиц (рис. 1а). После окисления одной порции циклогексана катализатор разрабатывается, крупные кристаллы не обнаруживаются, а поверхность становится однородной (рис. 1б)



А) 3% $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/Siral-40
исходный

Б) 3% $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/Siral-40
после окисления одной порции ЦГ

Рис. 1. Микрофотографии катализатора $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/Siral-40 до (А) и после проведения процесса окисления (Б)

Формирование наночастиц ферроцианидных комплексов были обнаружены методом просвечивающей электронной спектроскопии (Рис. 2).



Рис. 2. $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/Siral-40 $\times 120000$
(небольшое скопление дисперсных частиц размером 5-10нм)

Образование полимер-ферроцианидных комплексов и закрепление их на поверхности носителя были подтверждены ИК-спектроскопическими исследованиями. Изменение электронного состояния внутрисферного катиона двухвалентного железа в ходе приготовления катализаторов и использования их в процессах окисления были установлены методом Мессбауэровской спектроскопии.

Разработанные катализаторы были исследованы в реакции окисления циклогексана и n-алканов пероксидом водорода. Окисление циклогексана и линейных алканов при атмосферном давлении и температуре 40 °С протекает с образованием смеси спиртов и кетонов.

Таким образом, разработаны новые закрепленные на алюмосиликате полимер-ферроцианидные катализаторы для процессов селективного парциального окисления циклогексана и C_6 - C_8 алканов пероксидом водорода в мягких условиях.

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЦИРКОНИЯ И
ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ЕГО ОСНОВЕ**

**Седов И.В., Матковский П.Е., Махаев В.Д., Руссиян Л.Н.,
Старцева Г.П., Чуркина В.Я.**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: isedov@icp.ac.ru

Тетрациклопентадиенилцирконий $((C_5H_5)_4Zr)$ – легко доступное металлоценовое производное циркония, обладающее высокой каталитической активностью в процессах полимеризации и сополимеризации этилена. Нами оптимизированы условия реакции и разработана удобная методика получения $(C_5H_5)_4Zr$ из хлорида циркония и циклопентадиенида калия в бензоле. Схема получения $(C_5H_5)_4Zr$ из мономерного циклопентадиена, КОН и $ZrCl_4$ представлена на рис. 1.

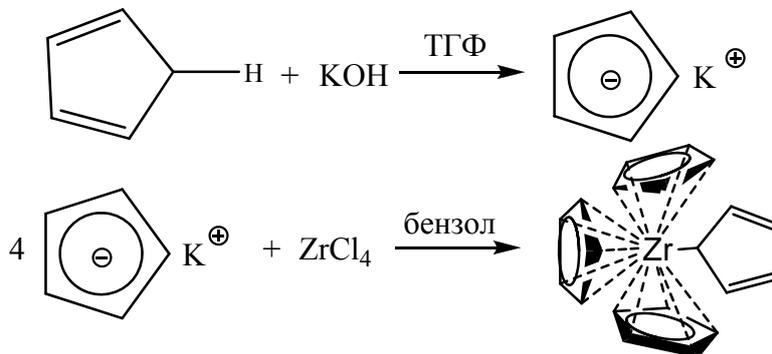


Рис. 1

Первая стадия – взаимодействие циклопентадиена (сильной С – Н кислоты) с КОН легко протекает в течение часа в кипящем ТГФ в присутствии небольшого количества воды [1]. Циклопентадиенилкалиий отделяется в виде раствора в ТГФ и при охлаждении выпадает в виде белых игольчатых кристаллов.

Оптимальные условия проведения взаимодействия $(C_5H_5)K$ с $ZrCl_4$ в бензольном растворе - температура 50 °С и мольное соотношение $(C_5H_5)K/ZrCl_4 = 4 - 6$. При этом происходит образование желто-оранжевого продукта $((C_5H_5)_4Zr)$ [2], который может быть выделен в индивидуальном состоянии удалением бензола в вакууме и последующей вакуумной возгонкой. В ИК спектре продукта наблюдаются полосы поглощения при 826, 1000, 1100 cm^{-1} ($\eta^5 - Cp$) и 710, 740 cm^{-1} ($\eta^1 - Cp$), что

подтверждает наличие в молекуле π - и σ - связанных циклопентадиенильных колец [3].

^1H -ЯМР – спектр представляет собой синглет с $\delta = 5.5$ м.д.

При увеличении избытка $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{K}$ ($(\text{C}_5\text{H}_5)\text{K}/\text{ZrCl}_4 = 8$) наблюдается образование продукта красного цвета, по-видимому, являющегося комплексом $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{K}$ с $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$. ИК спектр его идентичен ИК спектру $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$, а ^1H -ЯМР-спектр содержит синглет при 6.17 м.д. и два мультиплета при 7.11 и 6.38 м.д., что указывает на существование в составе соединения как минимум трех типов циклопентадиенильных колец.

Приготовление цирконоценовых катализаторов, нанесенных на различные носители (силикагель Davison 952, безводный MgCl_2 , боксит марки Porotsel-2, стирогель, активированный уголь, ПЭ) проводили методом импрегнирования упомянутых носителей бензольными растворами $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ с последующим удалением бензола в вакууме. Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен хорошей растворимостью в нем исходного цирконоцена, а также легкостью его последующего удаления. Нанесенные МЦК на основе силикагеля готовили импрегнированием силикагеля растворами $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$, MAO, либо комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} + \text{MAO}$.

Установлено, что растворимый металлоценовый катализатор $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr} - \text{MAO}$ в процессе полимеризации этилена проявляет рекордно высокую активность и производительность (до 2200 кг ПЭ/г Zr в катализаторе в час) [4]. Показано, что наилучшим носителем для гетерогенизированных катализаторов на основе $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ является силикагель марки Davison 952. Порядок обработки носителя растворами $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ и алюминийорганического сокатализатора существенно влияет на производительность каталитической системы. Максимальная производительность катализатора достигается при импрегнировании носителя комплексом $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ с MAO.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ № 1 (коорд. акад. О.М. Нефедов)

Литература:

1. Борисов А. П., Махаев В.Д. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 3. С. 680.
2. Медведева А.В., Рябенко Д.М., Заярная Р.Ф., Фриденберг А.Е. // АС СССР № 166689
3. R.D. Rogers, R.W. Bynum, J.L. Atwood // J. Am. Chem. Soc. 1978, **16**, 5238
4. П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин и др. // Высокомолек. соед., Б, 2007, т. 49, № 4, с. 723

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ, АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ**

**Семионова Е.В., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Чесалов Ю.А., Довлитова Л.С.,
Рогов В.А.**

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

E-mail: yelenasem@catalysis.ru

Введение

Нанесенные ванадиевые катализаторы представляют важный класс гетерогенных катализаторов, которые активны в различных реакциях селективного окисления и широко применяются в промышленности. Многочисленные исследования демонстрируют зависимость активности и селективности нанесенных ванадиевых катализаторов от природы носителя и степени покрытия его ванадием.

В представленной работе исследовано влияние природы носителя (TiO_2 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 и Nb_2O_5) на каталитические свойства ванадиевых катализаторов в реакции селективного окисления формальдегида.

Методика эксперимента

Нанесенные ванадиевые катализаторы готовили методом распылительной сушки или пропитки носителей (SiO_2 , 200 м²/г; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 380 м²/г; TiO_2 , анатаз, 350 м²/г; ZrO_2 , 121 м²/г; Nb_2O_5 , 17 м²/г) ванадий-содержащим раствором. Количество ванадия наносили из расчета получения теоретического монослойного покрытия носителя ванадием (10V атом/нм²). Катализаторы сушили на воздухе при температуре 110 °С в течение 24 часов и прокаливали в потоке воздуха (50 мл/мин) при температуре 400 °С 4 часа.

Каталитические свойства исследовали в проточно-циркуляционной установке с полным хроматографическим анализом продуктов реакции. Состав исходной смеси (%об): 5%CH₂O, 10%H₂O, остальное - воздух. Формальдегид получали термическим разложением параформа при 100 °С.

Результаты и обсуждение

V_2O_5 высокоселективен, но малоактивен в реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту. Нанесение ванадия на носители TiO_2 (VTi), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (VAl), SiO_2

(VSi), Nb₂O₅ (VNb) и ZrO₂ (VZr) приводит к увеличению активности и изменению селективности по продуктам реакции.

Определен следующий ряд активности (TOF) при окислении формальдегида в муравьиную кислоту: VTi >> VNb > VZr > VAl > VSi > V₂O₅. Уменьшение активности в этом ряду коррелирует с ростом первого температурного максимума (T_{max}) на кривых восстановления водородом: VTi (450 °C) > VZr (483 °C) > VAl (509 °C) > V-Si (553 °C).

Выявлено влияние природы носителя на селективность ванадиевых катализаторов. Носители TiO₂, γ-Al₂O₃, Nb₂O₅ и ZrO₂ не активны в окислении формальдегида в муравьиную кислоту и ведут превращение формальдегида в метилформиат. SiO₂ не активен в обеих реакциях. Муравьиная кислота с селективностью выше 90 % образуется при окислении формальдегида на VSi, VTi и массивном V₂O₅ образцах. VAl, VNb и VZr образцы в равной мере катализируют образование муравьиной кислоты и метилформиата. Установлено, что муравьиная кислота образуется на ванадиевых центрах, а метилформиат – на носителе.

Методами РФА, ИКС, дифференцирующего растворения (ДР) и термопрограммированного восстановления в водороде (ТПВ) исследована природа ванадиевых центров. При нанесении ванадия на поверхность носителей образуются мономерные и полимерные ванадиевые (VO_x) формы, рентгеноаморфный и кристаллический V₂O₅. Исследовано влияние природы исходного соединения ванадия (метаванадат аммония и оксалат ванадила), количества нанесенного ванадия, способа нанесения (пропитка и распылительная сушка) и температуры прокаливания на природу и относительное содержание ванадиевых форм.

Показано, что активность нанесенных ванадиевых катализаторов в реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту определяется природой ванадиевых форм. Монослойные VTi оксидные катализаторы наиболее активны в образовании муравьиной кислоты. Высокая активность этих образцов связана с образованием прочносвязанных с TiO₂ (анатаз) мономерных и полимерных ванадиевых (VO_x) форм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 06-03-08137,офи.

**ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
ПУТЕМ ИНКОРПОРИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО TiO₂
В ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ SiO_x:ZrO_x**

Скорб Е.В., Щукин Д. Г.¹, Свиридов Д.В.

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь*

¹*Институт Макса Планка по изучению коллоидов и межфазных поверхностей,
Потсдам, Германия*

E-mail: katjaskorb@mail.ru

Инкорпорирование частиц диоксида титана в золь-гель пленки открывает перспективы получения пленочных фотокатализаторов и фотокаталитически-активных покрытий без использования операций прогрева, что существенно упрощает процедуру получения фотокатализаторов и расширяет возможности использования фотокаталитических технологий, в том числе, для целей безреагентной дезинфекции воздушных и водных сред. В качестве носителя фотокатализатора использовались гибридные силоксан-циркониевые пленки, в которые в процессе синтеза вводился коммерческий диоксид-титановый фотокатализатор Nombikat UV 100, либо специально синтезированный мезопористый диоксид титана (смесь 90% анатаза и 10% рутила), полученный окислением карбида титана азотной кислотой. Гибридные золь-гель пленки с инкорпорированным фотокатализатором, полученные из смеси дисперсии TiO₂, золя оксида циркония и органосилоксанового золя, высушивались при температуре 130°C. Отметим, что обладающие высокой фотоактивностью пленки могут быть получены при комнатной температуре, в то время как прогрев необходим прежде всего для обеспечения у получаемого покрытия высокого уровня защитно-коррозионных свойств.

Полученные фотокаталитические покрытия (TiO₂)SiO_x:ZrO_x демонстрируют большую активность в модельных реакциях окисления органических веществ в растворе (арилметановые красители) по сравнению с пленкам TiO₂, полученными традиционным методом (путем напыления коллоида TiO₂ с последующим прогревом при 450 °C), несмотря на то, что частицы фотокатализатора занимают только часть рабочей поверхности. Последнее можно объяснить формированием в случае фотокатализатора (TiO₂)SiO_x:ZrO_x более развитой поверхности (подтверждено данными

атомно-силовой микроскопии). При этом пленки $(\text{TiO}_2)\text{SiO}_x\text{:ZrO}_x$ характеризуются более высокой гидрофильностью по сравнению с TiO_2 (краевой угол водяной капли составляет 63° , против 72° у TiO_2), что обеспечивает их эффективное функционирование в процессах окисления адсорбированных органических веществ в контакте с воздушной средой.

Фотоиндуцированные бактерицидные свойства полученных пленочных фотокатализаторов были исследованы с использованием тестовых культур *Pseudomonas fluorescens* В-22 (представитель класса грамотрицательных бактерий) и *Lactococcus lactis* (представитель класса грамположительных бактерий). В отличие от прямого бактерицидного действия УФ-излучения, связанного с блокированием репликации ДНК из-за фотоиндуцированной димеризации тиминовых нуклеотидов, фотодезактивация бактерий в присутствии диоксид-титанового фотокатализатора является результатом действия на клеточные структуры радикальных частиц ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\cdot\text{O}_2\text{H}$) и пероксида водорода, генерирующихся на полупроводниковой поверхности при участии как фотоэлектронов, так и фотодырок. При этом начальной стадией дезактивации бактерий является нарушение клеточной мембраны под действием гидроксильных радикалов (это особенно характерно для грамотрицательных бактерий), а дальнейшее уничтожение микроорганизмов может быть обусловлено действием других форм активного кислорода. Выполненное исследование показало, что использование фотокатализаторов $(\text{TiO}_2)\text{SiO}_x\text{:ZrO}_x$ позволяет резко повысить эффективность дезинфекции: фактор редукции (отношение концентраций выживших клеток после облучения в присутствии и в отсутствие фотокатализатора) достигает 70 и выше. Отметим также, что инкорпорирование фотокатализатора в пленку $\text{SiO}_x\text{:ZrO}_x$ лишь незначительно снижает ее защитные свойства: ток пассивации для образцов алюминиевого сплава АА2024 в 0,5 М NaCl при переходе от покрытия $\text{SiO}_x\text{:ZrO}_x$ к покрытию $(\text{TiO}_2)\text{SiO}_x\text{:ZrO}_x$ увеличивается незначительно (с 5×10^{-5} до 5×10^{-4} А/см²)

Рассмотренные выше подходы позволяют радикальным образом изменить схему получения фотокаталитически-активных покрытий, поскольку частицы TiO_2 , инкорпорируемые в гибридную золь-гель матрицу, могут быть синтезированы (включая операции прогрева и дополнительного модифицирования) заранее (включая операции прогрева и дополнительного модифицирования), а само покрытие формируется при низких температурах. Предложенный метод получения фотокаталитически-активных покрытий позволяет комбинировать различные фотокатализаторы, добиваясь таким образом оптимальных адсорбционных свойств фотокаталитической поверхности по отношению к широкому кругу химических и биологических загрязнителей.

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ**

Смирнов Н.Н., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: ilyin@isuct.ru

Получение твердых соединений с заданными физико-химическими свойствами, размером частиц и структурой дефектности одна из основных задач технологии катализаторов. В последнее время для синтеза все шире используется метод механохимического синтеза (МХС), заключающийся в проведении реакций в измельчительных аппаратах. Несмотря на большое число работ, закономерности процессов, сопровождающих МХС, изучены недостаточно. Применение методов МХС в технологии катализаторов позволяет решить целый комплекс проблем, связанных с повышением каталитической активности существующих систем; упрощением технологии получения путем сокращения стадийности производства; расширением сырьевой базы за счет использования высокотемпературных оксидов и металлов, а также за счет использования отработанных катализаторов. Перспективы использования МХС связаны с созданием новых нетрадиционных, так называемых сухих, технологических процессов более экологически чистых и экономически выгодных по сравнению с существующими.

В связи с этим представляют интерес исследования, посвященные прямому механохимическому синтезу катализаторов в активных газовых средах. В работе рассмотрено влияние температуры, степени насыщения газовой смеси $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ на эффективность использования механической энергии для активации взаимодействия металлической меди, цинка, магния и алюминия с целью получения аммиакатов, гидроксокарбонатов и гидроксидов различного состава, применяемых для синтеза катализаторов.

Образцы готовили механохимическим синтезом в паро-воздушно-аммиачно-углекислотной газовой среде с контролируемым соотношением компонентов в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 и электромагнитном измельчителе ЭМИ. В качестве твердых компонентов использовали металлические порошки и оксиды меди, цинка, магния алюминия квалификации «ч.д.а.» со средним размером частиц 30 - 80 мкм. Компоненты загружали в мельницу, туда же через штуцера в крышке стакана подавали газовую смесь и проводили активацию в воздушном термостате в интервале температур 25 – 100 °С в течение заданного времени.

Проведен кинетический анализ и получены значения констант скорости в зависимости от температуры и диссипации подводимой механической энергии. С учетом изменения субструктурных характеристик рассмотрен характер влияния интенсивных механических воздействий на реакционную способность соединений.

Для определения роли газовой и жидкой фаз при механохимической активации предложено использовать относительную степень насыщения многокомпонентной газовой

смеси $\varphi = \sum_{i=0}^n \left(\frac{z_i}{K_i(T, P)} \right)$, где z_i - состав подаваемой в реактор исходной газовой смеси;

n – число компонентов; $K_i(T, P)$ - константа фазового равновесия; $i = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$.

Исследования, проведенные в трех областях газожидкостного равновесия при различной степени насыщения компонентов газовой фазы, показали, что одним из наиболее существенных факторов, определяющих параметры взаимодействия, являются химический состав газовой фазы и температурный режим в мельнице. С целью определения условий механохимического синтеза для заданного состава исходной газовой среды и температуры на основе расчета газожидкостного равновесия проводили оценку степени конденсации компонентов газовой смеси. На основании решения системы равновесных уравнений и уравнений материального баланса рассчитывали равновесную концентрацию ионов в поверхностном слое конденсированного раствора.

Характер изменения размера частиц при МХА свидетельствует, что происходит измельчение и пластическая деформация твердых веществ, и как результат, их взаимодействие с компонентами жидкой и газовой сред. Образующийся на поверхности слой продукта взаимодействия газовой, жидкой и твердой фаз, препятствуя агломерации, приводит к максимальному росту реакционной границы раздела фаз.

На основании данных, полученных при различных составах газовой смеси и температурах, определены области существования различных соединений меди, цинка, магния и алюминия. Экспериментальные результаты о фазовом составе продуктов взаимодействия согласуются с расчетными термодинамическими параметрами о составе жидкой, газовой и твердых смесях.

Таким образом, выделяющийся конденсат представляет область, в которой локализованы основные химические превращения, и может быть дополнительным источником ускорения МХС за счет возможности создания в системе условий для протекания гидротермальных реакций. Катализаторы, полученные методом МХС, испытаны в реакциях конверсии СО водяным паром, синтеза метанола.

БЛОЧНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА**Соколов А.С., Пушнов А.С., Лагуткин М.Г.***Московский государственный университет инженерной экологии, Московская обл.**E-mail: SokolovAS84@mail.ru*

Регулярные структурированные насадки, позволяющие максимально развить поверхность контакта находят все большее применение при конструировании химических реакторов со стационарным зернистым слоем. Особый интерес такие насадки представляют в качестве блочных носителей катализаторов.

Первые разработки регулярных носителей относятся еще к 1976 г., когда в СКТБ катализаторов и Институте катализа СО АН СССР были, в частности, предложены перспективные так называемые «безотрывные» регулярные носители в виде системы профилированных пластин [1]. Проведенная там же сравнительная оценка нерегулярного и регулярного зернистых слоев показала, что при равных площадях поверхностей элементов слоя и равных значениях чисел Рейнольдса (Re) значения коэффициентов массообмена примерно равны, а коэффициент гидравлического сопротивления регулярного носителя на три порядка меньше.

Проблема, однако, заключается в создании простого конструктивного и технологического решения по изготовлению крупных блоков катализатора. Одним из путей решения этой задачи, как известно, является выполнение носителя в виде блока, пронизанного параллельными сквозными каналами.

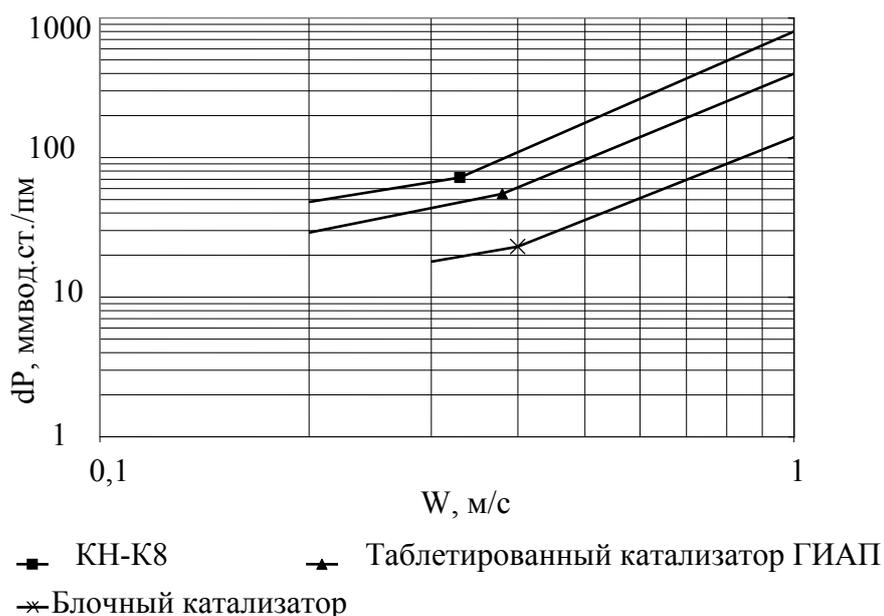
В промышленности применяются следующие катализаторы: КН-К8, таблетированный катализатор ГИАП и др.

Недостатками данных катализаторов являются высокое гидравлическое сопротивление, а так же их истирание при шевелении, вызванное прохождением газа, особенно во время пуска и остановок.

Разработанный нами новый блочный носитель катализатора, по сравнению с выше перечисленными, имеет меньшее гидравлическое сопротивление и полное отсутствие шевеления, что позволяет продлить срок службы катализатора и снизить затраты на электроэнергию.

Результаты испытаний блочного носителя катализатора представлены на графике зависимости сопротивления катализатора dP от скорости воздуха W в расчете на полное сечение аппарата.

Испытанный образец представляет собой блок диаметром 52 мм, высотой 50 мм. В блоке выполнены сквозные отверстия диаметром 4,7 мм. Число отверстий на 1 м^2 площади – 22190 штук.



Как видно из графика, новый блочный носитель катализатора имеет сопротивление меньше по сравнению с: таблетированным катализатором ГИАП в 2 раза, с КН-К8 в 3,5 раза.

Новый блочный носитель катализатора позволяет снизить гидравлическое сопротивление, т.е. уменьшить затраты на электроэнергию.

При эксплуатации регулярных блочных носителей увеличивается срок службы катализатора.

Литература:

1. В.А. Остапенко, М.Г. Слинко Некоторые вопросы аэродинамики каталитических реакторов. «Аэродинамика химических реакторов, сборник научных трудов». г. Новосибирск, ИК АН СССР, СКТБ Катализаторов МХП, 1976г., с.5-31.
2. А.С. Пушнов. Газораспределение в контактных и абсорбционных аппаратах с неподвижным зернистым слоем. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н., М.-1987.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Соловьев С.А., Губарени Е.В., Курилец Я.П.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

Процессы окислительной конверсии метана (паровой, углекислотной, комбинированной) в синтез-газ осуществляются при высоких температурах, необходимых для достижения высоких конверсий, и протекают в области внешней диффузии или внешнепереходном режиме. В промышленной практике наиболее распространенными являются никелевые катализаторы, которые готовят на носителе из оксида алюминия с размером гранул 10-15 мм. По литературным данным [1], глубина проникновения каталитической реакции в гранулу не превышает 0,25 мм, и на промышленных агрегатах паровой конверсии метана нагрузка на катализатор на три порядка меньше расчетной для работы катализатора в кинетической области. Наиболее рационально проблема увеличения поверхности катализатора, доступной для протекания каталитической реакции, может быть решена путем применения в качестве носителя катализатора керамических блочных матриц сотовой структуры с небольшой толщиной стенки.

Из таблицы видно, что в процессе паровой конверсии метана (5,5%CH₄+10,0%H₂O) производительность блочного катализатора сотовой структуры из кордиерита (обр. 2) в 2,5 раза больше, чем гранулированного (обр. 1). Удельная производительность NiO в этих катализаторах отличается более, чем в три раза. Гранулированный катализатор промышленного зёрнения (обр. 3) по производительности еще больше уступает блочному.

Таблица. Производительность катализаторов в процессе паровой конверсии метана.

№№	Катализатор	Температура 95%-ной конверсии, °С	Производительность	
			A·10 ⁶ (моль·с ⁻¹ ·г ⁻¹ ·к-ра)	B·10 ⁴ (моль·с ⁻¹ ·г ⁻¹ ·NiO)
1.	ГИАП-18 (d=1-2 мм)	595	10,1	1,43
2.	Блочный, 4,1% NiO	585	25,2	14,92
3.	ГИАП-18 (d=15x15 мм)	-	0,144	0,10

Это обусловлено тем, что в катализаторах сотовой структуры толщина стенки блока (0,18 мм) сопоставима с глубиной работающего слоя и за счет этого достигается более высокая степень использования активного компонента.

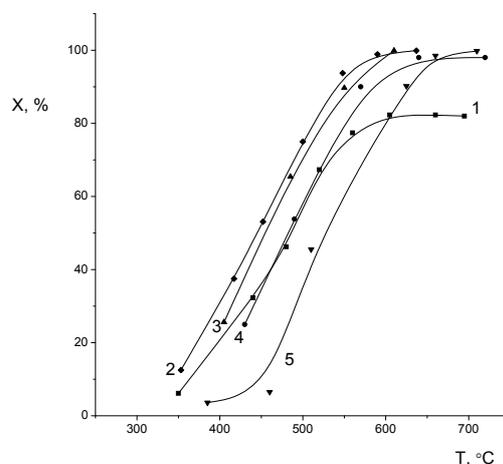


Рис. Зависимости конверсии метана ($5,5\%CH_4+7,0\%CO_2$) от температуры в присутствии катализаторов:

- 1 – 11,1%NiO;
- 2 – 11,0%NiO+11,9%Al₂O₃;
- 3 – 3,8%NiO+3,9%Al₂O₃;
- 4 – 1,8%NiO+ 1,5% Al₂O₃;
- 5 – 1,0%NiO+1,5%Al₂O₃.

Как следует из приведенных на рисунке зависимостей, вторичный носитель Al₂O₃ существенно повышает активность катализатора с одинаковым содержанием NiO (сопоставление кривых 1 и 2) в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ). Это может быть связано с тем, что в процессе синтеза катализатора на стадии термической обработки происходит образование шпинели NiAl₂O₄, при восстановлении которой образуются частицы мелкодисперсного металлического никеля, стабилизированного в матрице Al₂O₃ [2]. Наноккомпозитные никельсодержащие катализаторы характеризуются высокой активностью в процессе УКМ, поскольку обеспечивают необходимое соотношение между скоростями разложения CH₄ на металлическом никеле и диссоциации CO₂ на границе металл-оксид [3]. Снижение содержания активного компонента от 11,0 % до 1,8 % (см. рис. 1) приводит лишь к незначительному уменьшению активности Ni-Al₂O₃ катализатора.

Следовательно, использование структурированного носителя позволяет снизить содержание активного компонента в составе катализаторов окислительной конверсии метана (паровой, углекислотной) без уменьшения их активности и производительности. Вторичный носитель Al₂O₃ существенно повышает активность катализатора с одинаковым содержанием NiO.

Литература

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.:Наука, 1998, 350с.
2. Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T.// Catal. Lett. 2003. 89. N 1-2. P.121-127.
3. Xu B.-Q., Wei J.-M., Yu Y.-T. et al.// J. Phys. Chem., B. 2003. 107. P.5203-5207.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАТРИЙ ЦИРКОНИЙ ФОСФАТА НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА**

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

Нижегородский государственный университет, ННГУ, Нижний Новгород

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: smv@mail.nnov.ru

Диметиловый эфир (ДМЭ) привлекает внимание исследователей благодаря перспективе его использования в качестве альтернативного экологически чистого автотранспортного топлива, низкой эмиссии оксидов азота, углерода, сажи, угарного газа, высокому значению КПД двигателей на его основе, хорошим детонационным характеристикам. Актуальным остается вопрос создания новых активных, селективных и подверженных меньшему зауглероживанию катализаторов дегидратации метанола.

В качестве катализаторов дегидратации спиртов интерес представляют цирконийсодержащие фосфаты со структурой типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) вследствие высокой стабильности каркасных структур, что обеспечивает их стойкость к высокотемпературному воздействию воды и позволяет регенерировать катализатор при повышенных температурах без изменения фазового состава. Результаты исследований каталитических свойств NZP-фосфатов, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы, свидетельствуют, что фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ является одним из наиболее активных катализаторов дегидратации метанола [1].

Характеристики фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, приготовленного при разных температурах.

Максимальная температура отжига, К	Удельная поверхность, м ² /г	Кислотность, мкмоль/г	Выход ДМЭ (593 К), моль/ч·г
873	63	243	3.0
1073	24	56	1.3
1273	8	26	0.5

Цель работы состояла в установлении связи между температурой синтеза фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и его удельной поверхностью, кислотностью и каталитической

активностью в дегидратации метанола. Образцы фосфата получены осадительным методом. Для этого смешивали стехиометрические количества водных 1 М растворов $ZrOCl_2$, $NaNO_3$ и H_3PO_4 . Фосфорную кислоту добавляли при непрерывном перемешивании раствора и нагревании при 360 К. Образовавшийся гель высушивали при 550 К, тщательно диспергировали и подвергали термообработке при 873, 1073 и 1273 К в течение 24 ч. Удельная поверхность и кислотность

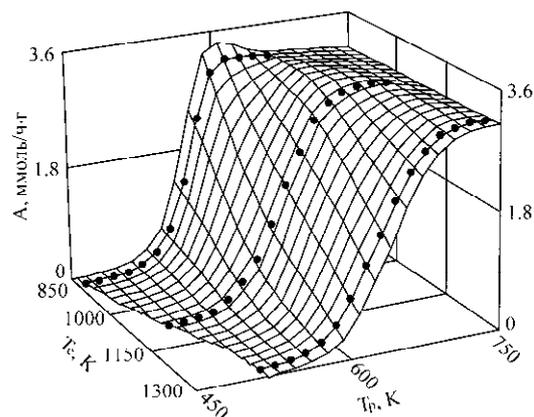


Рис. Выход ДМЭ (А) на $NaZr_2(PO_4)_3$, синтезированном при различных температурах T_c . T_p – температура реактора.

приготовленных катализаторов приведены в таблице. Кислотность всех образцов на единицу удельной поверхности составляет ~ 3 мкмоль/ m^2 , что свидетельствует о постоянной концентрации кислотных центров на поверхности катализатора независимо от конечной температуры его приготовления.

Полученные данные свидетельствуют, что выход ДМЭ и степень превращения метанола при равных температурах процесса и нагрузках на катализатор пропорциональна количеству кислотных центров в образце фиксированной массы (Рис.). Таким образом, основополагающим фактором приготовления активного катализатора дегидратации метанола является минимальная конечная температура синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-90808).

Литература:

1. М.В. Суханов, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, Г.Ф. Терещенко, В.И. Петков, И.А. Щелоков. Каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения в дегидратации метанола // Вестник ННГУ. 2007. № 1. С. 89-94.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТ-ЦИРКОНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ,
В КОНВЕРСИИ Н-БУТАНА**

Тагиев Д.Б., Стариков Р.В.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
E-mail: dtagiyev@hotmail.com*

Введение

Для изомеризации н-бутана были предложены различные гетерогенные катализаторы, среди которых наибольший интерес представляют хлорированные алюмоплатиновые катализаторы, металлцеолиты и сульфатированный цирконий. Последний катализатор является объектом интенсивных исследований из-за его высокой активности при относительно низких температурах. В этом отношении металлцеолиты уступают сульфатированному цирконию и считаются более предпочтительными для изомеризации C₅-C₆-парафинов. Однако такие свойства как хорошая стабильность, регенерируемость и воспроизводимость делают цеолиты перспективными катализаторами изомеризации, а поиск путей повышения их активности с целью применения их в изомеризации н-бутана при относительно низких температурах является актуальной проблемой.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния способа приготовления сульфатированных морденит-циркониевых катализаторов на их активность в конверсии н-бутана.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на основе деалюминированного морденита (образец НМ₁₇) и азотнокислого цирконила или гидрогеля циркония с использованием методов пропитки, механического смешивания и пропитки с последующим гидролизом. Сушку и прокалку готовых образцов проводили при 373-393 и 823-873 К. Катализаторы исследовали методами рентгенофазового и термического анализов.

Конверсию н-бутана исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении, в температурном интервале 433-523 К. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом.

Результаты и их обсуждение

Деалюминирование Н-морденита (НМ₁₀) сопровождается увеличением его изомеризирующей активности. Пропитка деалюминированного морденита (НМ₁₇) водным раствором ZrO(NO₃)₂ с последующим разложением последнего при 823 К приводит к значительному увеличению выхода изопарафинов и снижению оптимальной температуры процесса. Сульфатирование морденит-циркониевых катализаторов еще больше увеличивает активность катализаторов, что позволяет проводить процесс при более низких температурах. При этом промотирующий эффект сульфат ионов проявляется только в случае цирконий-содержащих морденитов (табл. 1)

Таблица 1. Изомеризация н-бутана на модифицированных морденитах

Катализатор	Т, К	Конверсия н-бутана, %	Выходы, %	
			изобутан	изопентан
НМ ₁₇	523	28,0	16,1	2,5
4% SO ₄ ²⁻ / НМ ₁₇	523	28,2	15,4	3,7
5% ZrO ₂ / НМ ₁₇	493	30,0	18,5	3,0
4% SO ₄ ²⁻ / 5% ZrO ₂ / НМ ₁₇	463	34,5	21,3	4,0

Приготовление катализаторов смешиванием НМ₁₇ с гидрогелем циркония или пропиткой НМ₁₇ раствором ZrOCl₂ с последующей сушкой при 373 К и гидролизом в среде NH₄OH не приводит к получению активных катализаторов. Лучшие результаты получаются в случае катализаторов, приготовленных способами пропитки и смешивания компонентов катализатора с последующей термообработкой. Выходы изобутана и изопентана на катализаторе, полученным простым и удобным способом механического смешивания компонентов без растворителя при 463-493 К, составляют 19.2-26.0 и 2.3-4.9 % при конверсии н-бутана 36.3-51.6 %. Выход основного побочного продукта реакции – пропана при снижении температуры падает значительно быстрее по сравнению с выходом изобутана, что сопровождается увеличением селективности процесса. На каталитической установке с двумя последовательно соединенными реакторами более высокие показатели процесса достигается уже при температурах 448-463 К (выход изопарафинов 29.7- 33.0 % и селективность 75-80%). Эти результаты представляют определенный интерес, так как получены на катализаторе, приготовленном простым и удобным способом без использования растворителя, не содержащем благородных металлов (Pt, Pd), при атмосферном давлении и без газа-разбавителя.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ

Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кузнецов Б.Н.¹

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

E-mail: veta@icct.ru

Несмотря на большое количество работ, посвященных окислению лигнина, интерес к этой проблеме сохраняется. Лигнин – природный полимер, который является основным отходом переработки древесины. Обладая фенольной природой, лигнин может служить неисчерпаемым источником для получения ароматических оксиальдегидов – ванилина и сиреневого альдегида [1] – ценного сырья для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [2].

В качестве наиболее селективного окислителя лигнинсодержащих материалов традиционно применялся нитробензол. Известно, что процесс нитробензольного окисления дает выходы ароматических альдегидов, предельно близкие к теоретически возможным с точки зрения структуры лигнина. Однако высокая токсичность нитробензола и продуктов его восстановления ставит задачу поиска других высокотехнологичных окислительных систем. Окисление молекулярным кислородом более предпочтительно в технологическом плане, хотя и менее селективно.

В соответствии с предложенным недавно механизмом [3] процесс селективного окисления лигнинов в ароматические альдегиды начинается с отрыва электрона от фенолят-анионной группы лигнина. Это наиболее легко протекающая в таких системах стадия окисления, и для эффективной ее активации необходимо и достаточно применение катализаторов на основе низкопотенциальных окислителей, таких, как медь(II). Без катализаторов и при использовании катализаторов с высоким окислительным потенциалом относительно быстро протекает окисление более инертных групп, а также радикально-цепное окисление кислородом. Процесс селективного окисления в ванилин и другие альдегиды протекает как радикальный нецепной [3], поэтому для повышения его вклада следует сокращать долю радикально-цепного процесса окисления кислородом, а также использовать катализаторы на основе низкопотенциальных окислителей.

Оказалось возможным использовать гетерогенные катализаторы для повышения селективности процесса окисления лигнина в ароматические альдегиды. При сопоставлении активности различных по природе каталитических систем обнаружено, что катализаторы на основе оксида меди в полтора – два раза увеличивают выход альдегидов при окислении лигнинов молекулярным кислородом. Другие каталитически активные в этом процессе гидроксиды переходных металлов – Hg(II), Co(III), Ag(I), Mn(IV) в щелочной среде также имеют невысокий редокс-потенциал в интервале 0,15 – 0,35 В. Наименьший среди них потенциал имеет наиболее эффективный катализатор Cu(OH)₂.

Каталитическое окисление осиновой древесины молекулярным кислородом в проточном реакторе дает суммарные выходы альдегидов до 35 % от массы лигнина, что составляет 80 % от эффективности нитробензольного окисления. В качестве катализатора в проточном реакторе предложено использовать металлическую медную стружку или проволоку, а также проволоку из оксида меди. В условиях пленочного режима протекания процесса массообмен между жидкостью и поверхностью стационарного гетерогенного катализатора оказывается весьма эффективным. Однако уменьшение размеров зерна катализатора приводит к увеличению гидродинамического сопротивления слоя катализатора, что ограничивает максимально возможную эффективность системы.

Для проведения каталитического окисления лигнинов в статическом режиме наиболее эффективны катализаторы на основе свежеприготовленной взвеси гидроксида меди. Каталитическое окисление древесины березы молекулярным кислородом в этом случае дает до 43 масс. % альдегидов в расчете на лигнин. Эти выходы практически совпадают с таковыми для нитробензольного процесса (47 масс. % альдегидов в расчете на лигнин).

Таким образом, применение эффективных гетерогенных катализаторов окисления лигнинов в ароматические альдегиды молекулярным кислородом позволяет достичь селективности процесса, близкой к теоретически возможной.

Литература:

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М. Лесная промышленность. –1983. – 154 с.
2. Гоготов А.Ф. Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2. – Вып. 2 - 3. – С. 597 – 604.
3. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 645 – 657.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Ткаченко С.Н., Залозная Л.А., Егорова Г.В., Ткаченко И.С.¹, Лунин В.В.,
Голосман Е.З.², Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Трошина В.А.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

¹ООО Научно-внедренческая фирма «ТИМИС», Москва

²ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск

E-mail: zaloznaya_larisa@mail.ru

При озонировании природных вод на станции водоочистки ОАО «ВИММ БИЛЛЬ ДАНН» происходит снижение повышенного содержания железа с 0,57-1,19 мг/л до 0,13-0,20 мг/л (ПДК железа в воде составляет 0,30 мг/л). В процессе водоподготовки образуется железосодержащий осадок, который накапливается в качестве отхода производства. После фильтрования и сушки этот осадок изучался методами дериватографического и рентгенофазового анализов, а также мессбауэровской и ИК-спектроскопии. Исследования показали, что полученный продукт состоит в основном из α - Fe_2O_3 , размеры частиц которого не превышают 10-20 нм.

Синтезированы катализаторы на основе оксидов железа, тальума и глины. Образец, содержащий 65 мас.% Fe_2O_3 , в реакции разложения озона в сухом газе показал наибольшую активность $\gamma=2,0 \cdot 10^{-4}$, сопоставимую с одними из лучших в настоящее время цементсодержащими катализаторами гопталюмами марки ГТТ. Определены текстурные характеристики для катализатора данного состава: удельная поверхность – 150 м²/г, объем пор – 0,27 см³/г, средний диаметр пор – 57 Å. Изучено влияние температуры прокалывания катализатора в процессе его приготовления на активность. Показано, что при температуре выше 500 °С происходит значительное снижение активности, а при 700 °С она падает в 4 раза.

Железосодержащий катализатор также исследовался в реакции полного окисления метана. Изучена зависимость степени превращения метана от температуры в интервале 400 – 600 °С: 50%-ная степень превращения наблюдалась при 550 °С, 100%-я – при 600 °С.

Таким образом, мелкодисперсный оксид железа, образующийся при озонировании природной воды, может быть использован в качестве активного компонента для приготовления недорогих и экологически безопасных катализаторов разложения озона и окисления метана.

**АКТИВНЫЕ В ГИДРИРОВАНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
Al-Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ И ТЯЖЕЛЫХ
НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ**

Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Плешакова Н.А.¹, Тыщенко В.А.¹, Цветков В.С.

Самарский государственный технический университет, Самара

¹Средневолжский научно-исследовательский институт нефтепереработки,

Новокуйбышевск

E-mail: tominann@yandex.ru

В настоящее время в России фактически отсутствует практика выбора, сортировки и специальной переработки ценных масляных нефтей, дающая возможность получать масла с ИВ 95-110 в обычных экстракционных технологиях производства. При этом согласно спецификации API, нефтяные масла II и III групп должны содержать не более 0.03 % мас. серы и/или не менее 90 % мас. насыщенных соединений. Получение базовых масел такого качества без использования гидрокаталитических процессов невозможно.

Проводимые в течение 30 лет на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» СамГТУ исследования, касающиеся возможности повышения активности и изменения селективности Al-Ni-Mo катализаторов гидроочистки при введении различных добавок, дают возможность осознанно подойти к вопросу разработки катализатора гидроочистки конкретного вида сырья. Была показана целесообразность модифицирования Al-Ni-Mo катализаторов некоторыми гетерополиоксидными молибдена и вольфрама с целью повышения их ГДС и гидрирующей активности. Было показано, что добавка ванадия проявляет максимальную эффективность в том случае, когда в процессе синтеза в составе катализатора возможно образование ванадиймолибденового гетерополиоксидного соединения 12 ряда. Причина повышения активности Al-Ni-Mo катализаторов при введении других исследованных нами добавок, по-видимому, также объясняется образованием на гидротермальной стадии синтеза катализатора подобных гетерополиоксидных соединений. Ранее в литературе указывалось на такую возможность применительно к Ti, P, Si.

Предложен состав и способ синтеза модифицированного Al-Ni-Mo катализатора. Катализатор показал высокую активность в реакциях гидрообессеривания и гидрирования ПАУ в процессе гидроочистки дизельной фракции. Катализатор испытан также на

СД-I-50

пилотной установке гидрирования непрерывного действия со стационарным слоем катализатора при загрузке 100 см³ катализатора в процессе глубокой гидроочистки масляных фракций нафтено-ароматической нефти. Полученные результаты приведены в таблице. При разных условиях испытания наблюдается повышение индекса вязкости на 66-70 пунктов, снижение плотности, улучшение цвета. Данные изменения показателей качества наблюдаются за счет существенного изменения химического состава фракций: происходит глубокое гидрирование смол и ПАУ.

Таблица. Физико-химические свойства сырья и гидроочищенных широких масляных фракций на модифицированном Al-Ni-Mo катализаторе

Наименование показателей	I широкая масляная фракция (ШМФ I, 310-450°C)	Гидрогенизат ШМФ I при температуре 360 °С и объемной скорости 0.5 ч ⁻¹	II широкая масляная фракция (ШМФ- II, 450-560°C)	Гидрогенизат ШМФ- II при температуре 380 °С и объемной скорости 0.5 ч ⁻¹
Плотность при 20 °С, кг/м ³	919	910	940	922
Показатель преломления, n _D ²⁰	1.5131	1.5038	1.5308	1.5168
Содержание:				
серы, % мас.	0.34	0.02	0.47	0.05
азота, % мас.	0.04	0.01	0.23	0.01
Цвет, ед. ЦНТ	>8	1.5 -2.0	>8	6.0
Индекс вязкости	7	72	2	62
Температура вспышки в открытом тигле, °С:	168	138	254	194
Групповой углеводородный состав, содержание групп углеводородов, % масс.:				
- алкано-циклоалкановые	53.54	55.04	38.51	50.00
- арены:				
I группа (n _D ²⁰ 1.4900 – 1.5100)	12.82	12.84	10.21	10.44
II группа (n _D ²⁰ 1.5100 – 1.5300)	2.02	11.03	3.42	8.51
III группа (n _D ²⁰ выше 1.5300)	27.61	19.89	40.72	29.62
- смолистые соединения	4.01	1.20	7.14	1.43
Структурно-групповой состав по n-d-m. Количество углерода в молекулах, %:				
-алкановых, C _n	47.78	45.53	58.73	58.24
-циклоалкановых, C _n	28.57	36.91	11.82	19.22
-ареновых, C _a	23.65	17.56	29.45	22.54
Общее количество углерода в кольцах, %:				
-циклоалкановых	1.51	1.88	1.28	1.67
-ареновых	0.91	0.67	1.81	1.30

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА КОРИНФАРА

Федорова О.В.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: fedorova@ios.uran.ru

Замещенные дигидропиридины ряда нифедипина, широко применяемые для лечения сердечно-сосудистых заболеваний могут быть получены с использованием мультикомпонентной реакции Ганча (Схема 1). Однако такая схема синтеза отличается низкой химической селективностью, особенно при использовании нитро-замещенных ароматических альдегидов. Для решения этой проблемы реакцию ведут постадийно (Схема 2), что значительно усложняет процесс, увеличивает расход растворителей [1].

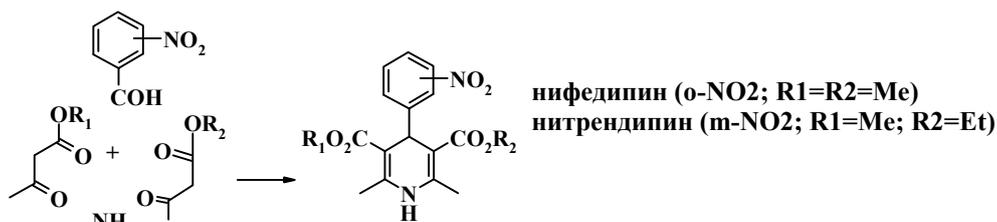


Схема 1. Реакция Ганча

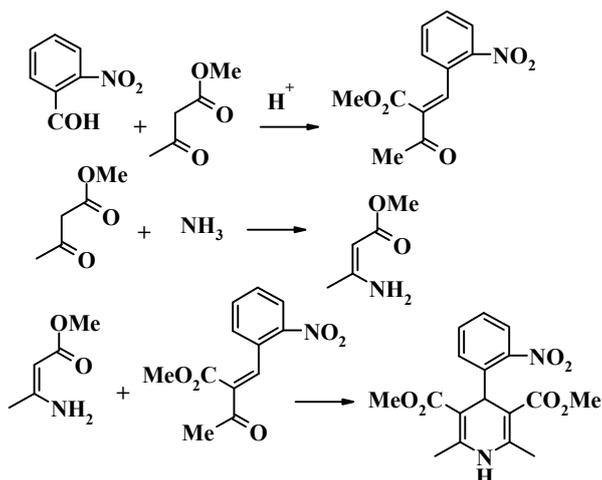


Схема 2. Общепринятая схема получения нифедипина

Ранее нами было показано, что реакцию получения нифедипина можно проводить в условиях *one pot* синтеза в присутствии наноразмерных оксидов металлов, которые отличаются высокоразвитой поверхностью, содержащей активные центры различной природы [2].

СД-1-51

В настоящей работе с целью изучения механизма каталитического действия наноразмерных оксидов в мультикомпонентной реакции Ганча, методом ИК-спектроскопии исследованы процессы координации реагентов и некоторых интермедиатов этой реакции с поверхностью наноксидов меди и алюминия. Кроме того, методом ^1H ЯМР спектроскопии детально изучен состав технических продуктов реакции. Анализ спектральных проявлений взаимодействия участников реакции Ганча и некоторых интермедиатов на поверхности наноксидов металлов, позволил объяснить причину различной активности наноксидов меди и алюминия в реакции Ганча. Наноксид алюминия является более эффективным катализатором этой реакции, поскольку он активирует исходные реагенты реакции Ганча (бензальдегид, ацетоуксусный эфир и гидроксид аммония), а также повышает реакционную способность промежуточных енамина и халкона, образующих ключевой интермедиат этой реакции в условиях гетерогенного катализа. Это приводит к повышению скорости и селективности реакции Ганча, проводимой в присутствии наноксида алюминия. Поэтому количество побочных продуктов снижается и дополнительной очистки целевого соединения не требуется.

Проведенные исследования позволили нам разработать одnoreакторный способ получения нифедипина (коринфара) с выходом более 80 %, что открывает перспективу создания конкурентоспособной технологии получения препарата.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект «Гетерогенные катализаторы с использованием наноразмерных металлов и их оксидов»); РФФИ (грант 07-03-96111-р_урал_a «Разработка селективных и энантиоселективных процессов получения кардиотропных препаратов нифедипинового ряда»); Корейского исследовательского института атомной энергии (контракт 01/06 «Разработка новых хиральных каталитических систем на основе нанокристаллических металлов и их оксидов»), а также Правительства Свердловской области.

Литература

1. Janis, R.A.; Silver P.J.; Triggle, D.J. Adv. Drug. Res. – 1987. – V.16. – P. 309-591.
2. Fedorova O.V., Ovchinnikova I.G., Kharchuk V.G., Rusinov G.L., Uimin M.A., Mysik A.A., Yermakov A.Ye., Uhm Y.R., Rhee C.K. Charushin V.N. Abstracts of the 8th International Symposium on Nanocomposites and nanoporous materials. Jeju Haevichi Resort, Korea. – 2007. – P. 181-182.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРА

Хаминец С.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Егиазаров Ю.Г.

Институт физико-органической химии, НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: holyfreezer@gmail.com

В настоящем докладе приводятся результаты исследований, полученные при разработке низкотемпературных катализаторов окисления СО, перспективных для использования в качестве рабочих элементов респираторных устройств.

Катализаторы готовили на основе нетканого углеволокнистого полотна карбопон, производимого карбонизацией вискозного волокна (ПО «Химволокно», г. Светлогорск, Беларусь). Диаметр углеродного волокна 5-10 мкм, сорбционный объем (по воде) 0.64 см³/г, средний диаметр пор 23 Å, удельная поверхность по адсорбции азота 780 м²/г. Платину наносили на карбопон пропиткой из спиртовых растворов H₂PtCl₆. После стадии пропитки образцы сушили в токе воздуха при 70°C и восстанавливали водородом при 350-650°C. Активность приготовленных катализаторов определяли в реакции окисления СО кислородом воздуха.

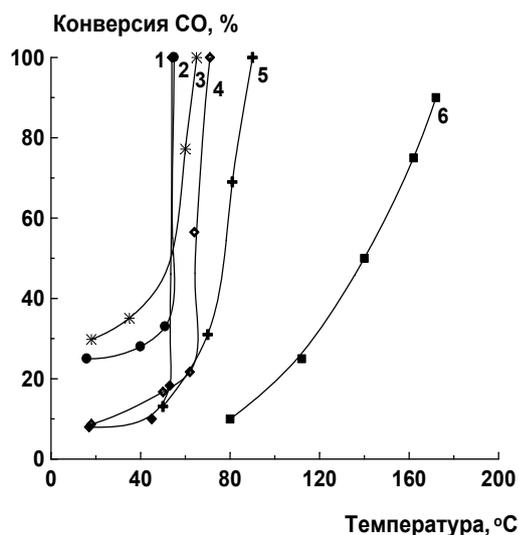


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от температуры в присутствии приготовленных катализаторов:

1-5 – образцы 0.5Pt/карбопон, полученные из этанольного раствора H₂PtCl₆;

6 – образец 0.5Pt/карбопон, полученный из водного раствора H₂PtCl₆.

Температура восстановления образцов, °С: 1- 400; 2, 6 - 450; 3 - 350; 4- 500; 5 - 650.

Объемная скорость подачи газовой смеси (0.1 об.% СО в воздухе) 3200 ч⁻¹.

Образцы, полученные из этанольных растворов H₂PtCl₆ и восстановленные водородом при 400-450 °С, обеспечивают 100 % - ную конверсию СО при 55 °С (рис.1, кривые 1, 2). Образец катализатора 0.5%Pt/карбопон, полученный из водного раствора H₂PtCl₆, оказался значительно менее активным (кривая 6).

СД-1-52

Мы полагаем, что в процессе приготовления катализатора спирт выполняет две функции:

- способствует более равномерному распределению прекурсора по объему углеродного волокна;

- восстанавливает Pt (IV) до Pt (II),

что приводит к формированию высокодисперсной платины. Учитывая это, логично предположить, что спирты с более длинным углеводородным радикалом как менее полярные вещества и более мягкие восстановители (не восстанавливают Pt (IV) до металла) будут более предпочтительны в качестве растворителя H_2PtCl_6 .

Для усиления восстановительной способности спиртов растворы прекурсора в последующих экспериментах предварительно выдерживали в автоклаве при 70°C .

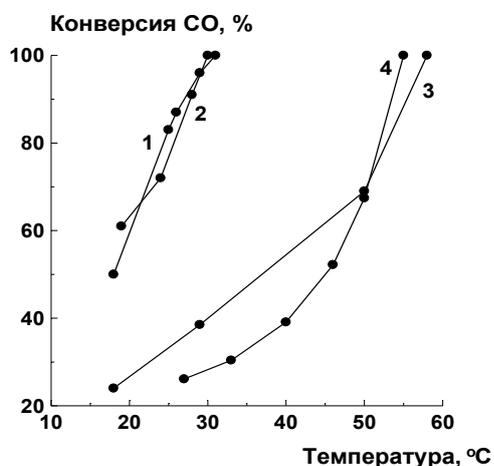


Рис. 2. Зависимость конверсии СО от температуры в присутствии образцов катализатора $0.5\text{Pt}/\text{карбон}$, приготовленных с использованием различных спиртов:

1 – изобутиловый, 2 – изопропиловый, 3 – изоамиловый, 4 – этиловый.

Предварительное выдерживание в автоклаве, восстановление при 450°C . Объемная скорость подачи газовой смеси (0.1 об.% СО в воздухе) 3200 ч^{-1} .

Образцы катализаторов, приготовленные с использованием изопропилового и изобутилового спиртов и предварительным выдерживанием раствора в автоклаве, обладают наиболее высокой активностью (рис. 2, кривые 1, 2). Они обеспечивают полное превращение СО в условиях эксперимента при 30°C . Относительно низкая активность катализаторов, приготовленных с использованием этилового и изоамилового спиртов (кривые 4, 3), по-видимому, связана с высокой полярностью первого и низкой восстановительной способностью второго.

Изобутиловый и изопропиловый спирты, очевидно, удачно сочетают в себе достаточно низкую полярность и относительно высокую восстановительную способность. В присутствии катализатора, содержащего 1.5% Pt на карбоне, полученного с использованием изобутилового спирта, конверсия СО при комнатной температуре и описанных выше условиях достигает 100 %.

На основании электронно-микроскопических исследований сделан вывод о том, что высокая активность приготовленных вышеописанным способом платиносодержащих образцов обусловлена наличием в них высокодисперсного металла (размер частиц 1-3 нм).

**ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ БЛОКОВ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ СВС**

Хитев А.В., Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

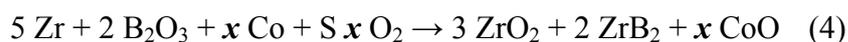
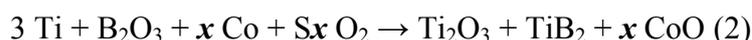
Черноголовка

E-mail: anton_khitev@mail.ru

Процессы полного и частичного окисления СО и углеводородов играют ключевую роль в решении актуальной задачи переработки природного газа и ряда экологических задач. Важной проблемой является получение многокомпонентных катализаторов окисления, в частности, на основе системы оксид-псевдометалл: Ti_2O_3 - TiB_2 , ZrO_2 - ZrB_2 и TiB_2 - Al_2O_3 . Привлекательным методом получения пористых блоков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2].

Целью работы является получение катализаторов с использованием метода СВС и исследование их каталитической активности в процессах полного и частичного окисления СО и углеводородов.

Синтез пористых керамических блоков проводился по следующим реакциям:



Предложенный способ включал следующие стадии. Порошки исходных реагентов смешивали и прессовали в таблетки диаметром 12 мм и массой 3 г. Начальную относительную плотность варьировали в интервале 60-70 %. Реакцию синтеза инициировали на воздухе с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали. Зона реакции распространялась по образцу во фронтальном режиме за счет сильно экзотермического взаимодействия исходных реагентов. Температура горения, согласно термодинамическому анализу, была близка к температурам плавления конечных продуктов реакции. Для инициирования реакций (1), (2), применятся предварительный подогрев образцов с помощью химической печи. Остывший СВС-продукт представляет собой практически готовый каталитический блок (Рис. 1, 2).

СД-I-53

Образцы, содержащие CoAl_3 , в дальнейшем подвергали щелочному травлению для формирования на поверхности пористого носителя активной фазы типа кобальта Ренея.



Рис. 1. Внешний вид образца $\text{ZrO}_2 + \text{ZrB}_2$ после синтеза

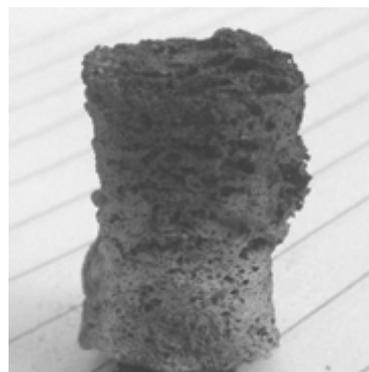


Рис. 2. Внешний вид образца $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{CoO}$ после синтеза

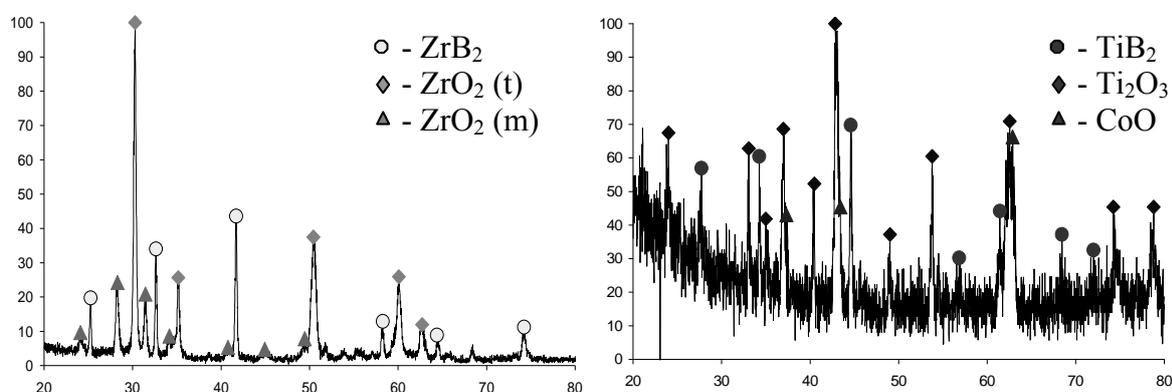


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ полученных катализаторов

Полученные катализаторы характеризуются высокой пористостью и прочностью, площадь поверхности для различных образцов составляет от 1 до $8,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксид – боридные образцы на основе Ti проявили каталитическую активность в процессе частичного окисления метана до этилена. Образцы с поверхностной активной фазой типа Co Ренея оказались активными в полном окислении CO и пропана (80%-ная конверсия CO достигается уже при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, а 60%-ная конверсия пропана при $350 \text{ }^\circ\text{C}$).

Литература:

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998 г.
2. Пугачева Е.В., Хитев А.В., Борщ В.Н., Щербаков В.А. Синтез и исследование СВС-катализаторов полного и частичного окисления углеводородов. Пятая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых. Черноголовка, 2007 г.

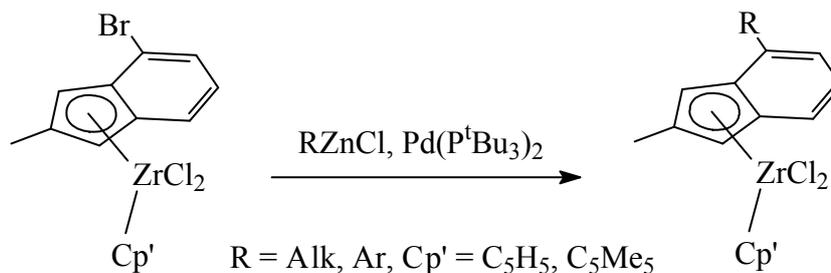
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКИЛ- И АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВ

Царев А.А., Воскобойников А.З.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический
факультет, Москва*

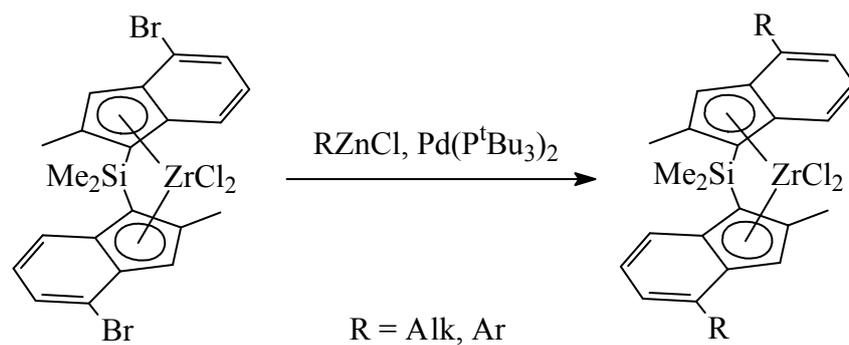
E-mail: tzarev_alesha@mail.ru

Катализаторы на основе рацемических *анса*-цирконоценов, включающих диметилсилил-*бис*-инденильный лиганд с арильными заместителями в положении 4 инденильных фрагментов, как известно, проявляют высокую активность и стереоселективность в процессе полимеризации α -олефинов [1]. В связи с этим создание новых протоколов синтеза структур подобного типа является важной задачей. Мы разработали универсальный подход к синтезу указанных соединений, ключевой стадией которого является палладий-катализируемое арилирование бромзамещенных металлоценов. На первом этапе были изучены реакции с участием модельных комплексов, включающих один 4-бром-2-метилинденильный фрагмент. Оказалось, что в присутствии палладиевого катализатора эти соединения вступают в реакцию с различными цинкорганическими соединениями.



Исследования аналогичной реакции с участием *анса*-цирконоценов, содержащих бромзамещенный фрагмент, показало, что соответствующие алкил- и арилзамещенные *анса*-цирконоцены удастся получить с высокими выходами без эписмеризации.

СД-1-54



Показано, что полученные цирконоцены являются компонентами высокоэффективных катализаторов полимеризации олефинов.

Литература:

1. Spaleck, W., Küber, F., Winter, A., Rohrmann, J., Bachmann, B., Antberg, M., Dolle, M., Paulus, E. F., *Organometallics*, 1994, V. 13, P. 954.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА СОСТОЯНИЕ И ГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО ПАЛЛАДИЯ

Чесноков Н.В., Шендрик Т.Г.¹, Микова Н.М., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, Донецк, Украина*

E-mail: bnk@icct.ru

Масштабы использования Pd катализаторов на углеродных подложках во многом ограничены высокой стоимостью углеродных носителей. Это стимулирует исследования по использованию пористых углеродных подложек, полученных из доступных и дешевых видов природного сырья, например природных графитов и антрацитов.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния способа приготовления углеродных подложек из терморасширенных природных графитов и химически модифицированных антрацитов на характер распределения и размер частиц нанесенного палладия и каталитические свойства в реакциях гидрирования циклогексена и гексена-1.

Углеродные подложки из антрацита (Донецк) получали последовательными стадиями деминерализации, химической модификации HClO₄ и активации CO₂ при 850 °С. Подложки из терморасширенного графита (ТРГ) были приготовлены высокоскоростным нагревом (до 900 °С) интеркалированных соединений природных графитов. Палладий наносили пропиткой углеродных подложек водно-спиртовым раствором H₂PdCl₄. Текстуальные характеристики углеродных подложек определяли по адсорбции N₂ при 77 К и CO₂ при 273 К. Состояние нанесенного палладия изучено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Величина поверхности БЭТ (N₂) подложек из антрацита варьируется от 288 до 1150 м²/г, в зависимости от природы антрацита и способа его обработки. Согласно данным по адсорбции CO₂, все образцы антрацитов имеют развитую микропористую структуру, объем микропор и поверхность микропор в изученных образцах изменяются от 0,133 до 0,259 см³/г от 162 до 345 м²/г, соответственно. Подложки из ТРГ обладают развитой микропористой структурой, представленной в основном щелевидными микропорами с преобладающим размером щелей 0,71-0,92 нм. Суммарный объем микропор составляет 0,114-0,330 см³/г и зависит от способа приготовления.

СД-1-55

Установлено, что размер частиц нанесенного палладия, их морфология и распределение на поверхности носителя существенно зависят от способа приготовления подложек из ТРГ. В процессе нанесения H_2PdCl_4 на углеродную поверхность происходит частичное или практически полное восстановление Pd. Наиболее равномерное распределение наноразмерных частиц палладия (2-4 нм) наблюдается на носителе из терморасширенного графита, полученного через стадию интеркалирования HNO_3 . На подложке, приготовленной последовательной обработкой графита HNO_3 и CH_3COOH частицы палладия размером от 1 до 4 нм преимущественно сгруппированы в кластеры, достаточно равномерно распределенные на углеродной поверхности. Восстановление этого образца водородом при 150 °С сопровождается заметным спеканием нанесенного палладия с образованием агрегатов металла дендритного строения.

Для подложек из антрацитов, при получении которых не использовалась химическая модификация, наблюдается неоднородное распределение нанесенного соединения палладия, причем наряду с частицами размером до 10 нм присутствуют и более крупные агрегаты этих частиц. Отличительной особенностью подложек из химически модифицированных антрацитов является более однородное распределение на углеродной поверхности частиц с преобладающим размером около 2 нм. Восстановление катализаторов в токе водорода при 150 °С в целом мало изменяет характер распределения нанесенного палладия.

Обнаружено существенное влияние способа приготовления углеродной подложки на каталитические свойства палладиевых катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена и гексена-1. Величина каталитической активности варьируется более чем в 100 раз при одинаковых условиях реакции (50 °С, 0,1 МПа) и одинаковом содержании Pd (1 % вес). Катализаторы, содержащие ультрадисперсные частицы нанесенного палладия, имеют пониженную каталитическую активность. Этот факт можно объяснить наличием сильного взаимодействия локализованного в микропорах металла с углеродной подложкой, приводящего к изменению электронного состояния металла и его адсорбционных свойств. Химическая модификация подложки вносит дополнительный вклад в изменение электронного состояния металла.

Активность ряда изученных катализаторов в реакциях гидрирования гексена-1 превышает от нескольких до десятков раз их активность в гидрировании циклогексена. Наблюдаемый эффект наиболее выражен для катализаторов, в которых значительная часть ультрадисперсных частиц палладия локализована в узких микропорах углеродной подложки. Можно предполагать, что скорость диффузии линейной молекулы гексена-1 в щелевидных микропорах превышает скорость диффузии молекулы циклогексена, поскольку эффективный радиус последней больше, чем первой.

СОЗДАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ВПЯМ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

**Шаймарданов А.С., Кольцова Э.М., Козлов А.И., Женса А.В., Нефедова Н.В.,
Михайличенко А.И.**

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

E-mail: kolts@muctr.ru

В настоящее время подавляющее большинство химико-технологических процессов непосредственно связано с использованием гетерогенного катализа. Этим объясняется повышенный интерес как исследователей, так и практиков к расширению знаний о гетерогенном катализе как о специфическом физико-химическом явлении, основанном на межфазном взаимодействии. Одной из основных задач в современной науке о катализе следует считать направленное создание такого катализатора для каждого конкретного процесса, который бы в полной мере удовлетворял требованиям, предъявляемым как к физико-химическим свойствам поверхности катализатора, так и к его газодинамическим и теплофизическим характеристикам. Решение этой проблемы осложняется тем, что оно должно опираться на возможности технологии катализаторов, перспективу реального практического воплощения на существующих или проектируемых производствах катализаторов.

В настоящее время наиболее совершенными катализаторами детоксикации выхлопных газов автотранспорта являются катализаторы на основе благородных металлов. Ограниченные запасы, высокая стоимость, тенденция к спеканию благородных металлов привели к поиску новых альтернативных систем.

В качестве основы такого катализатора авторами предлагается использование высокопористого ячеистого носителя (ВПЯМ) из оксида алюминия, получаемого дублированием сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы (например, пенополиуретана) путем пропитки в шликере с последующим выжиганием основы.

Для предотвращения образования алюминатов возможно применение вторичного носителя, например, диоксида церия, который обладает собственной каталитической активностью. Промотирование диоксида церия цирконием приводит к образованию твердого раствора $ZrO_2Ce_{0.8}O_2$ флюоритной структуры, что позволит существенно повысить термостойчивость катализатора и его каталитическую активность.

СД-1-56

Таким образом, синтез нанесенных катализаторов $\text{MeO}_x/\text{CeO}_2/\text{гамма-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ и $\text{MeO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{гамма-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ состоит из следующих этапов: подготовка носителя, пропитка раствором нитрата церия или смесью растворов нитратов церия и циркония, сушка и последующее прокаливание, в результате которого на поверхности $\text{гамма-Al}_2\text{O}_3$ образуется вторичный носитель – CeO_2 или $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, затем последующая пропитка растворами активных компонентов - нитратов кобальта и меди, сушка и прокаливание.

Для прогнозирования и оптимизации свойств катализатора на основе ВПЯМ была разработана математическая модель, связывающая микроскопические параметры структуры носителя (диаметр ячейки, диаметр окна) с макроскопическими (пористость, удельная поверхность, гидравлическое сопротивление).

В качестве примера рассмотрен как стационарный режим течения в слое катализатора под действием приложенного постоянного перепада давления, так и турбулентный режим с использованием $k\text{-}\epsilon$ модели турбулентности. Математическое моделирование течения реализовано на основе уравнений Навье-Стокса с помощью пакетов численного моделирования (ANSYS и Fluent).

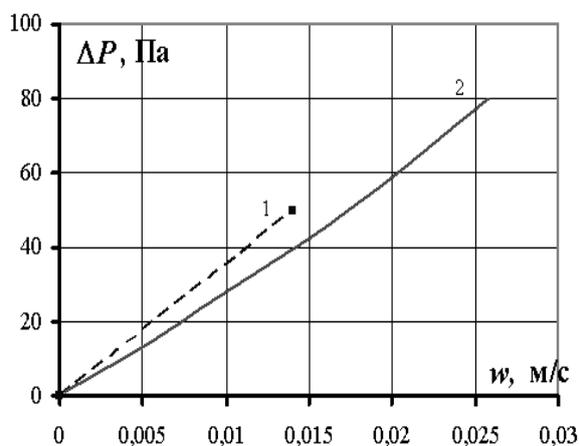


Рис. 1. Зависимость перепада давления от скорости жидкости (воды) для ВПЯМ с $d_{\text{я}}=0,9$ мм с пористостью $\text{П}=0,9$, высота слоя $L=15$ мм.

1 – эксперимент; 2 – моделирование

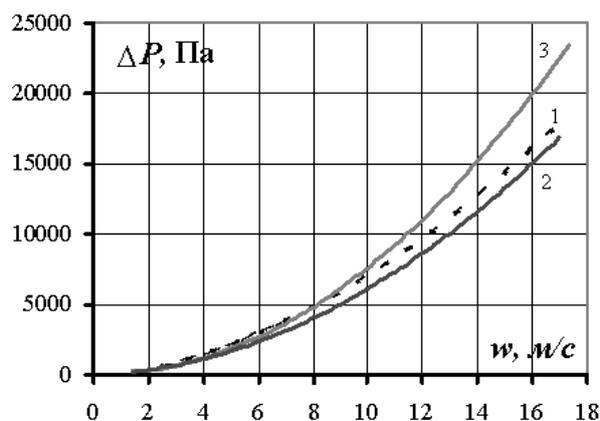


Рис. 2. Зависимость перепада давления от скорости газа (воздуха) для ВПЯМ с $d_{\text{я}}=2,109$ мм с пористостью $\text{П}=0,9$, высота слоя $L=70$ мм.

1 – эксперимент; 2, 3 – моделирование, турбулентный и ламинарный режимы, соответственно.

КРУПНОГРАНУЛИРОВАННЫЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шаченкова Л.Н., Черчес Б.Х., Ермоленко Е.Н., Пинчук Л.С.¹, Егиазаров Ю.Г.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

¹*Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, Гомель, Беларусь*

E-mail: shachenkova@gmail.com

В настоящее время в нефтехимической промышленности реализован ряд крупнотоннажных процессов с использованием в качестве катализаторов гранульных сульфокатионитов макропористой структуры. Для снижения внутридиффузионных затруднений и интенсификации массообменных процессов сульфокатиониты выпускаются в виде гранул малого размера. Однако при этом повышается гидравлическое сопротивление слоя катализатора, тормозящее скорость процесса.

В данном сообщении приводятся результаты исследований по разработке крупногранулированного сульфокатионита на основе пористого полипропилена (ПП), обладающего малым гидравлическим сопротивлением насыпного слоя и обеспечивающего интенсивный массообмен между реагирующими веществами в объеме гранулы за счет бипористой структуры. Такие сульфокатиониты могут быть эффективными катализаторами реакций кислотного-основного типа.

Методом пневмоэкструзионного формования из полипропиленовой нити разного диаметра ($d_{\text{нити}}$) были получены три образца гранулированного ПП, представляющие собой гранулы с различным соотношением масса:объем (ρ): №1 ($d_{\text{нити}} = 50$ мкм, $\rho = 0.25$), № 2 ($d_{\text{нити}} = 60$ мкм, $\rho = 0.27$) и № 3 ($d_{\text{нити}} = 80$ мкм, $\rho = 0.3$). Все образцы обладают достаточно высокой механической прочностью.

К поверхности полученных гранул ПП радиационно-химическим методом осуществляли прививку стиролдивинилбензольного сополимера. При этом варьировали дозу облучения, соотношение мономеров, природу растворителя и его концентрацию в прививочном растворе мономеров. Степень прививки сополимера составила 60-110 %.

На стадии сульфирования варьировали температуру и продолжительность операции, а в качестве сульфлирующих агентов использовали хлорсульфоновою или концентрированную серную кислоту. Лучшие результаты получены при предварительном выдерживании образца в дихлорэтано и использовании хлорсульфоновою кислоты (температура 20 °С, продолжительность обработки 1 ч). Обменная емкость (ОЕ) образцов оказалась в интервале 2.0 – 2.5 мг-экв/г.

СД-1-57

Изучены физико-химические свойства синтезированных сульфокатионитов и проведены эксперименты по определению их каталитической активности в реакции дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС). На рисунке представлены результаты опытов с использованием в качестве катализатора лучшего из синтезированных образцов в сопоставлении с гранульным сульфокатионитом Dowex MSM-31 макропористой структуры и волокнистым сульфокатионитом гелевой структуры ФИБАН К-1.

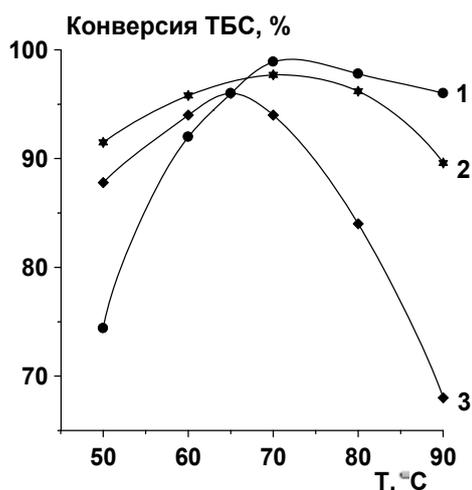


Рис. – Зависимость конверсии ТБС от температуры процесса (Т, °С):

- 1 – сульфокатионит на основе пористого ПП (№1, ОЕ = 2.5 мг-экв/г);
- 2 – ФИБАН К-1 (ОЕ = 3.1 мг-экв/г);
- 3 – Dowex MSM-31 (ОЕ = 4.4 мг-экв/г).

Известно, что активность сульфокатионитов в кислотно-каталитических реакциях повышается с ростом концентрации и силы кислотных центров. В работе [1] нами показано, что с увеличением ОЕ сульфокатионита доля сильнокислотных центров линейно возрастает. Следует иметь в виду, что синтезированный сульфокатионит ровно как и ФИБАН К-1, содержат инертный полипропиленовый компонент, поэтому фактическое значение ОЕ, рассчитанное на привитой сополимер, составляет для волокнистого сульфокатионита 4.6, а для образца №1 – 3.8 мг-экв/г. Таким образом, по доле сильнокислотных центров, крупногранулированный широкопористый сульфокатионит заметно уступает как ФИБАН К-1, так и Dowex MSM-31. Тем не менее, по каталитической активности он не уступает и даже несколько превосходит известные сульфокатиониты. Очевидно, благодаря бипористой структуре синтезированного сульфокатионита с развитой системой транспортных каналов, снижается внутридиффузионное торможение, что приводит к интенсификации массообменных процессов и, соответственно, к возрастанию скорости реакции.

Литература:

1. Егиазаров Ю.Г., Горбацевич М.Ф., Шаченкова Л.Н., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Березовик Г.К. / Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 8. – С. 1411-1416.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ И СТОЙКОСТЬ К ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЮ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА

Шашкова Т.К., Орлик С.Н.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

Создание среднетемпературных (600-800 °С) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одной из приоритетных задач современной автономной энергетики. Наиболее перспективными являются ТОТЭ прямого окисления, работающие на углеводородном топливе. Одним из требований, предъявляемым к анодным материалам, является сероустойчивость, поскольку природный газ содержит сернистые соединения, способные отравлять катализаторы на основе оксидов переходных металлов [1,2]. Композиты на основе стабилизированного иттрием (скандием) диоксида циркония (YSZ), легированного CeO₂, и оксидов переходных металлов (Cu, Co, Ni) проявляют высокую активность в окислительном превращении метана (парциальное и глубокое окисление, паровая конверсия) в интервале температур 550–800 °С [3].

В данной работе представлены результаты по влиянию состава композитов на основе YSZ на их термостойкость, устойчивость к зауглероживанию и стабильность работы, а также влияние металлов платиновой группы (0,1 % мас. Pt, Pd, Rh) на сероустойчивость медно-никелевых композитов в глубоком окислении метана.

Исследование структурных характеристик композитов методом РФА показало, что они идентифицируются как твердые растворы на основе кубической модификации ZrO₂ и включают фазы NiO, CuO, CeO₂ и CuCo₂O₄ в соответствующих образцах. Размер кристаллитов – 8-37 нм.

Бинарные Ni-Cu и Ni-Co композиты характеризуются высокой термостойкостью и стабильностью работы в течение 5 циклов окисления метана (4%CH₄, 10%O₂, 6000 ч⁻¹):

Катализатор	Конверсия CH ₄ , % при температуре, °С					
	550°			700°		
	I ¹	II	III	I	II	III
10%Ni, 10%Cu/Y(Ce)SZ	73	71	67	100	99	93
10%Co, 10%Cu/Y(Ce)SZ	75	74	69	100	100	91
4%Ni, 16%Cu/Y(Ce)SZ ²				96	95	90

^{1/} I-свежеприготовленный; II-после 5 циклов; III – после прокаливании при 1000 °С, 1 ч;

^{2/} Данные о парциальном окислении метана (800 °С, 26%CH₄+13%O₂+He, V=6000 ч⁻¹).

СД-I-58

Изучено возможное зауглероживание образцов Ni-содержащих катализаторов после работы в течение 20 ч при 800 °С. О наличии отложений углерода на поверхности образца 10%Cu/10%Ni/(YSZ+CeO₂) свидетельствует профиль концентрации CO₂, который выделяется при его окислении в температурно-программированном режиме, тогда как для композита с активной фазой состава 16%Cu-4%Ni выделение CO₂ не наблюдалось. Т.е. более стойким к зауглероживанию оказался катализатор с меньшим содержанием никеля (16%Cu/4%Ni/YSZ+CeO₂).

По температурам достижения 90% конверсии метана влияние металлов платиновой группы (МППГ) изменяется в ряду Pd > Rh > Pt. В присутствии SO₂ в реакционной смеси наблюдается снижение активности композитов, большее для непротитированного образца.

Влияние МППГ на активность и сероустойчивость Ni-Cu-катализаторов в глубоком окислении метана / 4%CH₄+10%O₂ (+ 0,01% SO₂)+He, V=6000 ч⁻¹/

Катализатор	Конверсия CH ₄ , % при температурах, °С							
	CH ₄ +O ₂				CH ₄ +O ₂ +SO ₂			
	550°	650°	700°	800°	550°	650°	700°	800°
Ni,Cu/Y(Ce)SZ	73	96	98	99	4	17	60	99
Pt-Ni,Cu/Y(Ce)SZ	83	98	99	99	8	55	95	99
Pd-Ni,Cu/Y(Ce)SZ	90	98	99	99	6	34	91	99
Rh-Ni,Cu/Y(Ce)SZ	86	99	99	99	7	30	83	99

Повышение сероустойчивости протитированных катализаторов может быть связано с активностью МППГ в окислении SO₂, в частности с возможным образованием лабильных адсорбционных комплексов (PdO·SO₂) [4], способных окислять метан.

Таким образом, оптимизация состава композитов на основе оксидов переходных металлов (Ni, Cu, Co) и стабилизированного диоксида циркония позволяет повысить стойкость к зауглероживанию, термоустойчивость и стабильность их работы в окислительной конверсии метана. МППГ повышают сероустойчивость композитов.

Литература:

1. U. Hennings, R. Reimert, Appl. Catal. B., **70**(2007)498.
2. L. Aguilar, S. Zha, Z. Cheng et al., J Power Sources, **13**(2004)17.
3. Т.К. Shashkova, M.R. Kantserova, V.I. Chedryk, O.D. Vasylyev, S.N. Orlyk, Polish J.Chem., **82** (2008) 371.
4. Ю.И. Пятницкий, С.Н. Орлик, М.Г. Марценюк-Кухарук, Кинетика и катализ, **24** (1983) 1415.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОКСОСУЛЬФИДОВ ВОЛЬФРАМА

Шишкин Н.Я., Мачалина М.В., Богомазова Н.В., Мирончик Е.В.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: n1@tut.by

Тонкие плёнки сульфида и оксосульфидов вольфрама исследуются как катодный материал в процессах разложения воды и растворов с получением водорода. Свойства оксосульфидов вольфрама мало изучены. В литературе встречаются лишь упоминания об оксосульфиде вольфрама как о перспективном фотоэлектрокатализаторе.

Нами выполнена работа по синтезу оксосульфидов вольфрама разного фазового и химического состава и исследованы их фотоэлектрохимические характеристики как катодного материала в процессах выделения водорода из воды и растворов.

В качестве исходного материала для синтеза оксосульфида вольфрама использовались вольфрам, сера, оксид вольфрама (VI). Был приготовлен ряд образцов следующих составов WOS_2 , WS_3 , WOS_2 , WOS_2 , $WS_3 \cdot WO_3$, $1,1 WS_3 \cdot WO_3$, $1,2 WS_3 \cdot WO_3$, $1,4 WS_3 \cdot WO_3$, $1,6 WS_3 \cdot WO_3$, $1,8 WS_3 \cdot WO_3$, $2,3 WS_3 \cdot WO_3$, $2,5 WS_3 \cdot WO_3$, $2,7 WS_3 \cdot WO_3$, $2,9 WS_3 \cdot WO_3$, $3WS_3 \cdot WO_3$. Синтез проводили в запаянных кварцевых ампулах при $550^\circ C$, т.е. выше точки кипения серы. Идентификация фаз проводилась методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 с регистрацией в интервале $11-80^\circ$. Использовался медный фильтр, длина волны $K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$. Анализ дифрактограмм показал наличие фаз WS_3 , WO_3 , у которых решетки частично искажены, а также новых фаз оксосульфидов для ряда образцов (в частности, $1,8WS_3 \cdot WO_3$, наиболее удачного электрокатализатора). Для изучения электрохимических свойств полученных образцов изготавливались электроды путём нанесения пасты, состоящей из размолотого порошка оксосульфида вольфрама и этилового спирта (1:2 по массе), и последующего отжига при температуре $160^\circ C$ на воздухе в течение 3 часов.

Электрохимические параметры полученных электродов на основе оксосульфидов вольфрама, исследовали при комнатной температуре в электрохимической ячейке на потенциостате ПИ – 50 – 1.1 и программатора ПР – 8 в гальваностатическом режиме. Исследования проводились в условиях затемнения ячейки, при дневном свете и при

СД-1-59

освещении галогеновой лампой. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод. В качестве электролита был выбран раствор серной кислоты с концентрацией $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л. Поляризационные кривые получены в гальваностатическом режиме в диапазоне токов 0 – 300 мА. В области небольших плотностей тока наилучшим является образец состава $1,8\text{WS}_3 \cdot \text{WO}_3$. При этом оказалось, что перенапряжение выделения водорода на образце меньше, чем таковое на платине (!), которая считается эффективным, хорошо изученным материалом для электрохимического получения водорода. При проведении эксперимента было замечено, что при плотностях тока более 200 мА/см^2 начинает происходить настолько интенсивное выделение водорода, что пузырьки газа выталкивают оксосульфид из титановой сетки и электрод разрушается. Поэтому предлагается проводить процесс получения водорода из водных растворов при плотностях тока до 200 мА/см^2 . Для повышения стойкости электродов необходимо улучшать спекание порошков оксосульфида вольфрама путём использования различных модифицирующих добавок. При затемнении ячейки при плотностях тока более 20 мА/см^2 происходит разрушение структуры электрода, что на поляризационных кривых выражается как увеличение перенапряжения выделения водорода при смещении в катодную область. Исходя из этого можно предположить, что данный характер зависимости объясняется существенным вкладом материала основы электрода — титановой сетки. Также можно сказать, что освещение, вероятно, стабилизирует структуру электрода.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ УГЛЕРОДКРЕМНЕЗЕМНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ Порошковой Целлюлозы: Синтез и свойства

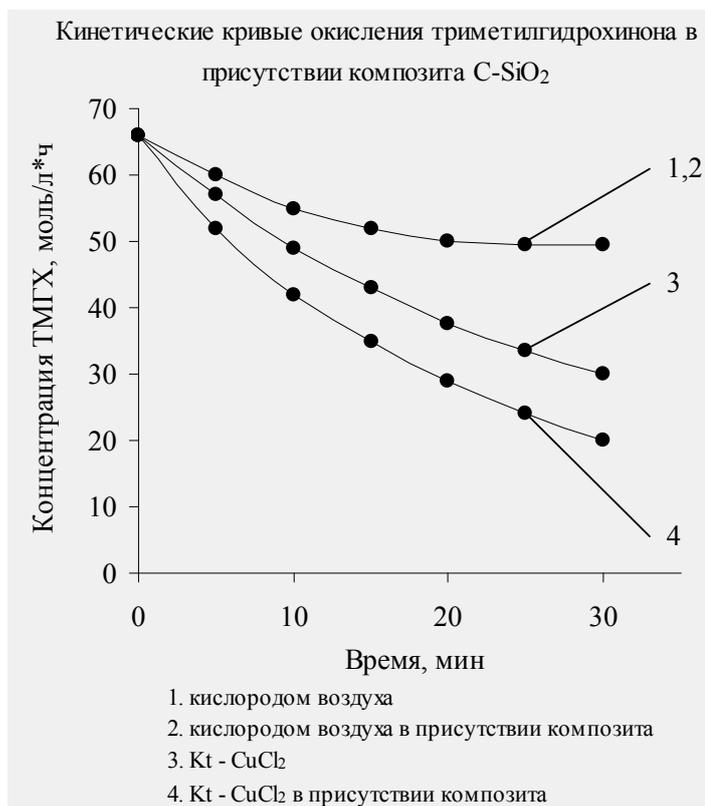
Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Агеев М.А.¹, Петров Л.А.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

¹*Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург*

E-mail: Mikushina2006@mail.ru

В настоящее время актуальной проблемой является создание композиционных материалов на основе возобновляемого сырья. Одним из наиболее распространенных природных материалов, пригодных для производства разнообразных изделий в виде композитов и в чистом виде является целлюлоза. В данной работе предложен способ формирования композиционного материала на основе порошковой целлюлозы, полученной гидролизом сульфатной целлюлозы в 2,5 н соляной кислоте при 100 °С. Гидролиз проводили в течение двух часов, продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной рН водной вытяжки. Влажную порошковую целлюлозу прессовали в гранулы, сушили при 100 °С и пропитывали тетраэтоксисиланом. Гранулы помещали в эксикатор в атмосферу $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$. По окончании гидролиза тетраэтоксисилана образец высушивали и осуществляли повторную пропитку и гидролиз. Гранулы помещали в муфельную печь и выдерживали при 350 °С в течение четырех часов без доступа кислорода до полного перехода целлюлозы в углерод. Для укрепления гранулы материала дополнительно пропитывали тетраэтоксисиланом, гидролизовали и сушили. Суммарный объем пор в материале составляет 0,7...1 см³/г.



СД-1-60

Образцы исследованы в модельных реакциях разложения перекиси водорода и окислении триметилгидрохинона (ТМГХ) кислородом воздуха. Распада перекиси водорода на композите не наблюдается. Введение композиционного материала в реакцию жидкофазного окислительного дегидрирования триметилгидрохинона (ТМГХ) кислородом воздуха (рис. 1) не оказывает влияния на ход и параметры процесса. Присутствие композита при каталитической реализации процесса ($Kt - CuCl_2$, соотношение $0,2 \text{ ммоль } Cu^{2+}/\text{г композита}$) приводит к повышению скорости реакции, что очевидно является следствием комплексообразования ионов меди с оксидной составляющей композита [1].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-97636.

Литература:

1. А.Б. Шишмаков, В.Г. Харчук, О.В. Кузнецова, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова, Е.Г. Ковалева, Л.А. Петров, Л.С. Молочников, О.Н. Чупахин Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона // Журнал физической химии. 2003. т. 77. №4. с.623-628.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ Pt В Pt/Ce-TiO₂ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ФОРМЫ АДСОРБЦИИ СО И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДА

Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Соболев В.И., Паукштис Е.А., Бобрин А.С.

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

E-mail: alshut@mail.ru

Нанесенные катализаторы Pt/Ce-TiO₂ являются активными в процессе окисления СО и их активность в значительной степени зависит от размера частиц нанесенной платины. На катализаторе, содержащем высокодисперсные частицы Pt с размером 0,3-0,5 нм, конверсия СО, равная 50%, достигается при температуре 25 °С, на катализаторе с размером частиц Pt 2-5 нм конверсия СО, равная 50 %, достигается при 66 °С (рис. 1).

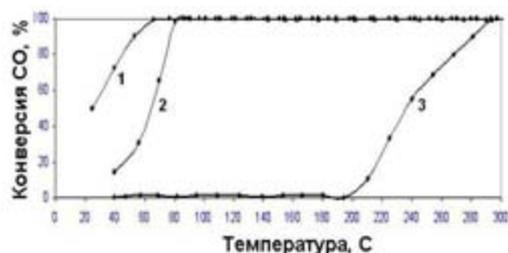


Рис. 1. Каталитические свойства Pt/Ce-TiO₂ катализатора с размером частиц Pt 0,3-0,5 нм (1), 2-5 нм (2) и носителя (3).

С целью выяснения причин, обуславливающих различие каталитических свойств Pt/Ce-TiO₂ катализатора с различным размером частиц Pt, в данной работе методом ИК-спектроскопии были изучены формы адсорбированного СО на частицах Pt и состояние кислорода.

Катализатор 2% Pt/Ce-TiO₂ с размером частиц платины 0,3-0,5 нм был приготовлен пропиткой носителя 5%CeO₂ 95%TiO₂ раствором азотнокислой платины с последующей сушкой и термообработкой при 500 °С. После восстановления катализатора водородом при 250 °С размер частиц платины составлял 2-5 нм. Полученные катализаторы исследовали методами РФА, ЭМ, РФЭС, изотопного обмена кислорода.

На рис.2 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых катализаторов, из которых видно, что частицы Pt с размером 0,3-0,5 нм стабилизируются в области межблочных границ, образованных некогерентно сросшимися частицами анатаза.

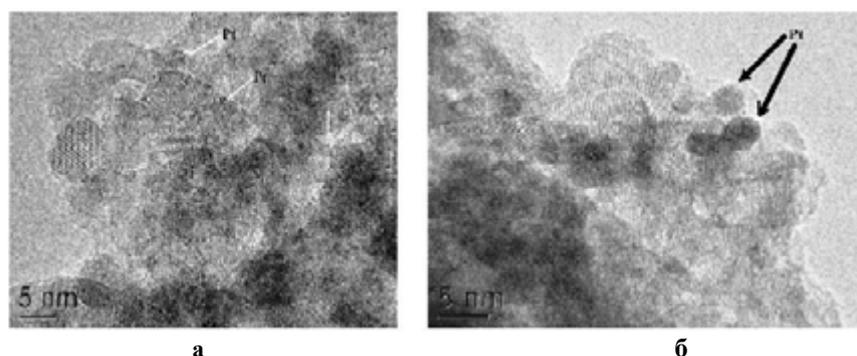


Рис. 2. Микроструктура катализатора Pt/Ce-TiO₂ с размером частиц платины 0.3-0.5 нм (а) и Pt/Ce-TiO₂ катализатора с размером частиц платины 2-5 нм (б).

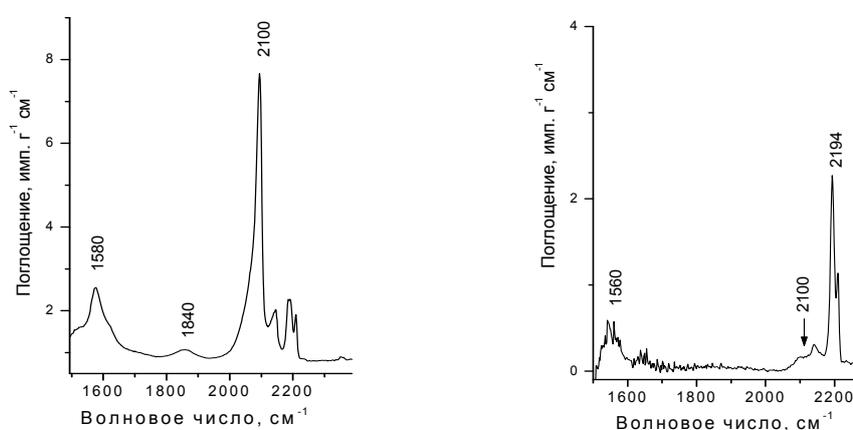


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного СО на катализаторе Pt/Ce-TiO₂, содержащем частицы платины с размером 0,3-0,5 нм (а) и 2-5 нм (б).

Из рис. 3 видно, что на катализаторе Pt/Ce-TiO₂, содержащем частицы платины 0.3-0.5 нм, регистрируется полоса поглощения в области 1840 см⁻¹, относящаяся к мостиковой форме адсорбированного СО, интенсивный пик в области 2100 см⁻¹, относящийся к линейной форме адсорбированного СО на частицах Pt⁰. Положение этой полосы указывает на довольно низкую прочность связи металлической платины с адсорбированными молекулами СО. Согласно литературе образование слабосвязанных комплексов Pt⁰-СО обусловлено присутствием Pt^{δ+} в ближайшем окружении с Pt⁰. В области 2145 см⁻¹ регистрируется малоинтенсивный пик адсорбированного СО на Pt¹⁺. В ИК-спектре СО, адсорбированного на катализаторе с размером частиц Pt 2-5 нм, положение полос поглощения аналогично вышеописанному, но их интенсивность значительно уменьшается. Вероятно, это связано с увеличением размера частиц Pt.

Табл. 1 Данные по изотопному обмену кислорода на катализаторах 2%Pt/ Ce-TiO₂ с различным размером частиц Pt.

Образец	Размер частиц Pt, нм	$R^{100^{\circ}\text{C}}$, молек/г·сек	E, Ккал/мол
Ce-TiO ₂		$1.2 \cdot 10^6$	32
2%Pt/Ce-TiO ₂	2-5	$2.5 \cdot 10^{11}$	22
2%Pt/ Ce- TiO ₂	0,3-0,5	$8.3 \cdot 10^{11}$	20

Из табл.1 видно, что уменьшение размера частиц Pt приводит к уменьшению энергии активации кислорода и увеличению скорости его обмена (количество обмененного кислорода составляет ~20% от общего его содержания в катализаторе).

Таким образом, более высокая каталитическая активность Pt/Ce-TiO₂ катализатора, содержащего частицы Pt с размером 0,3-0,5 нм, обусловлена высокой концентрацией центров Pt⁰ в ближайшем окружении с ионной платиной, что обуславливает образование слабосвязанных комплексов Pt⁰-CO и более высокую подвижность кислорода катализатора.

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ И КАТАЛИЗАТОРА
ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БАЗОВЫХ МАСЕЛ
ИЗ ДИСТИЛЛЯТОВ УЗБЕКСКИХ НЕФТЕЙ**

**Юнусов Э.М., Лавошников В.В., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б.,
Каримов У.Д.¹, Юнусов М.П.**

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

им. А. Султанова (УзКФИТИ), Ташкент, Узбекистан

¹АК Узнефтепереработка, Ташкент

E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

УзКФИТИ, совместно с Ферганским НПЗ, проведен комплекс исследований, направленный на разработку форконтатов и катализаторов для процесса гидроочистки нефтяных дистиллятов с учетом их специфики и широким привлечением местного сырья.

В условиях опытно-промышленных и пилотных испытаний доказано, что форконтаты на основе каолина и фосфорной кислоты стабильно работают на дизельных (КФЦ) и масляных дистиллятах (ФЗС-30/1,0-КФЦ, модифицированный NiO) с повышенным содержанием смолистых веществ и соединений железа и позволяют снять проблемы быстрого роста перепада давления в реакторах гидроочистки.

Для предотвращения дезактивации кобальтмолибденового катализатора в процессе переработки тяжелых фракций предложена серия катализаторов защитного слоя АКА-15/5,0, приготовленных на базе глинистых минералов Узбекистана, модифицированных борной кислотой и отходами производства волокна «нитрон». Активный компонент - оксид молибдена 3-8 масс. % с учетом особенностей перерабатываемого сырья, требующего относительного увеличения гидрирующей функции, взамен используемого ныне кобальтмолибденового катализатора ГО-70, разработан кобальтникельмолибденовый катализатор гидроочистки масел на специальном широкопористом каолинсодержащем носителе - АНКМ-16/3,0. оптимизированы состав, форма и размеры гранул, а также влияние способа приготовления на пористую структуру и физико-механические характеристики,

предлагаемых каталитических систем. Показано, что большая доля мелкой фракции увеличивает водосодержание и пластичность каолина, улучшая реологические свойства формовочной композиции в процессе экструзии гранул носителя. Выявлена определяющая роль механически активированного каолина в формировании текстуры носителя с набором пор 50-55 и 100-200 нм. Экстрактивной обработкой катализаторов оценена доля молибдена нерастворимого в воде и найден температурный интервал термического закрепления молибдат-ионов, в зависимости от типа носителя. Методами ИКС и электронной спектроскопии диффузного отражения установлено координационное окружение ионов молибдена, определен тип кислотности, а также построены дифференциальные кривые распределения по силе и концентрации кислотно-основных центров носителей и катализаторов. Выявлено два вида гидроксоцентров на каолинсодержащих носителях, способных к ионному обмену, а также кислотные центры Льюиса, связывающие активный компонент путем сорбционного взаимодействия. В образцах с высокой концентрацией кислотных центров преобладает молибден в октаэдрической координации, причем глубина восстановления молибдена в атмосфере водорода при 300-400 °С на каолинсодержащих носителях достигает 30-40 %, а на оксиде алюминия – 10 % что объясняется более слабым взаимодействием молибдат-ионов с глинистыми минералами. Сопоставлением спектральных характеристик оксида молибдена на носителях различного химического состава с результатами термопрограммированного восстановления катализаторов выявлен температурный интервал различных структур активного компонента и их роль в конверсии модельных веществ. В качестве экспресс-метода оценки каталитических свойств приготовленных контактов на микрокаталитической установке проточного типа исследована конверсия тиофена, гексана-1, циклогексана и нафталина. Обнаружена корреляция между концентрацией водорастворимого молибдена и гидрирующей функцией катализаторов, причем максимальную активность проявляют катализаторы на носителе с преобладающей силой кислотных центров - $4,5 < pK_a < -1,5$.

По результатам длительных испытаний оптимальных образцов на пилотной установке высокого давления в процессе гидроочистки реальной остаточной фракции масляного дисстилята и искусственно обогащенной нафтенатами железа, никеля и кальция выявлена роль каждого элемента в процессе гидроочистки. В зависимости от

СД-1-62

параметров проведения процесса на зерне 3 мм цветность улучшается в 1,5-2 раза, индекс вязкости гидрогенизата, полученного на многослойной загрузке возрастает с 90-96 до 92-100. Содержание серы снижается более чем в два раза, а величина иодного числа и суммарная концентрация металлов стабильно уменьшается в 5-10 раз.

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕРИЯ

Якимова М.С., Лермонтов А.С., Полежаева О.С.¹, Иванов В.К.¹, Третьяков В.Ф.

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

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

E-mail: lermontov@ips.ac.ru

В настоящее время законодательство многих стран требует уменьшения выбросов монооксида углерода, которое не может быть достигнуто лишь модификацией процесса горения топлива. С другой стороны, до сих пор практически все случаи бытовых отравлений угарным газом происходят из-за неисправностей электроприборов, в первую очередь электрических и газовых плит, а так же кондиционеров или нагревателей воздуха. Наиболее эффективный способ удаления СО – его окисление до СО₂. Известно огромное количество систем, способных осуществлять данную реакцию, однако большинство из них либо достаточно дороги из-за наличия в их составе благородных металлов, либо не обеспечивают достаточной конверсии при низких температурах. Оксид церия рассматривается как один из перспективных носителей, который может активировать и аккумулировать кислород во время реакции. Одним из важнейших факторов для оксида церия в составе катализаторов является размер частиц, с уменьшением которого увеличивается общая поверхность образца и ее дефектность, обеспечивающая увеличение числа активных центров.

Оксид церия был синтезирован из раствора нитрата церия Ce(NO₃)₃ в системе изопропанол/вода (1/3), с использованием аммиака в качестве восстанавливающего агента. После фильтрации и сушки полученный образец отжигали при 400 °С в токе воздуха. С помощью изотерм адсорбции БЭТ, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было показано, что площадь поверхности CeO₂ составляет 120 м²/г, средний диаметр пор – 1,8 нм, ширина распределения частиц по размерам составляла 2 нм при среднем диаметре 5 нм. Важной особенностью приготовленного оксида церия являлась его гидрофильность, что позволило использовать метод пропитки по влагоемкости для нанесения солей металлов. Катализаторы были приготовлены с

СД-1-63

использованием растворов нитратов металлов соответствующей концентрации. 3%Au/CeO₂ был приготовлен пропиткой раствором H₂AuCl₄, а катализатор 5%Ni_S был приготовлен из сульфата никеля. Все образцы были высушены при 95 °С, затем отожжены в токе воздуха в температурно-программируемом режиме от 100 до 400 °С в течение двух часов. С помощью электронной микроскопии было показано, что для большинства образцов размер частиц оксидов металлов не превышал размер частиц оксида церия, что было подтверждено отсутствием пиков на рентгенограммах.

Окисление СО на всех катализаторах проводили в реакторе проточного типа используя две различные газовые смеси 4%СО/2,05%О₂ в He (с GC как анализатор) и 0,2%СО/8%О₂ в N₂ (с электрохимическим детектором СО) и WHSV = 10,000 ч⁻¹. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Конверсия СО на катализаторах на основе нанокристаллического церия.

Катализатор	4% СО / 2.05% О ₂ в He		2000 ppm СО / 8% О ₂ в N ₂	
	T 50% конв., °С	T 99,5% конверсии, °С	T 50% конверсии, °С	T СО<20ppm, °С
CeO ₂	320	400	300	не достигнута
5%Cu/CeO ₂	45	67	25	130
5%Co/CeO ₂	125	180	70	260
5%Fe/CeO ₂	180	275	160	375
5%NiMg/CeO ₂	175	285	170	305
5%NiS/CeO ₂	290	410	110	не достигнута
5%Ni/CeO ₂	125	160	115	220
5%Au/CeO ₂	145	210	90	не достигнута

Из таблицы видно, что добавление любого металлического компонента уменьшает температуру достижения 50 % и 99 % конверсии СО по сравнению с чистым CeO₂. Окисление СО на наиболее активном медном образце протекало уже при комнатной температуре (конверсия СО 25 %). Его 100% активность не изменялась в интервале температур 100–400 °С. Образцы, содержащие металлы подгруппы железа, обеспечивают также высокую активность в указанной реакции. Поэтому, данные катализаторы могут быть использованы в качестве компонентов автомобильных нейтрализаторов. Новой сферой применения данных катализаторов может быть их установка в системы очистки воздуха или их введение в состав покрытия нагреваемых частей потенциально опасных бытовых приборов, с целью снижения риска попадания угарного газа в воздух жилых помещений.

Таким образом, показано, что метод пропитки по влагоемкости является эффективным способом нанесения металла на гидрофильную поверхность носителя, позволяющим значительно увеличить дисперсность наносимого компонента и соответственно активность катализаторов.

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНО-, БИ-, ГЕКСАЯДЕРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ МЕТАНА**

Аббасов Я.А., Исмаилова З.Я., Османов Н.С.¹, Мартынова Г.С., Исмаилов Э.Г.

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

¹*Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

E-mail: spinel@azeurotel.com

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования рениевых соединений различной ядерности, нанесенных на оксид алюминия, в качестве катализаторов окислительной дегидроциклизации метана. Соединения рения составов $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Re}_6\text{Br}_{14}$ наносили из растворов. Полученные образцы были охарактеризованы методами электронной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях в варианте диффузного отражения и ЭПР. По адсорбции бензойной кислоты из растворов н-гептана путем спектрофотометрического титрования были определены основные центры в синтезированных образцах. Результаты исследования каталитических свойств полученных образцов приведены в таблице.

Таблица. Продукты окислительного превращения метана на образцах $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (условие эксперимента: продувка при $T=973\text{ K}$ в токе кислорода (1ч) и в токе гелия (1ч)) реакционная смесь: чистый CH_4 (100 %); T опыта= 973 K ; время контакта - 2,5 сек.

Катализатор	Конверсия метана, %	Селективность, %					Продолжительность опыта, мин
		CO	C_2H_4	C_2H_6	ΣC_3	C_6H_6	
$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Re}_6\text{Br}_{14}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.7	17.6	12.7	8.8	следы	60.9	15
	0.6	26.9	9.9	21.0	1.0	41.2	45
	0.6	40.0	7.5	24.0	1.1	27.4	70
	1.0*	43.1	8.7	7.4	следы	40.8	15
	0.7*	41.5	7.2	17.4	1.0	32.9	45
$\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	33.2	18.9	14.7	0.5	32.7	15
	0.6	36.2	12.0	30.7	0.2	20.9	45
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.9	41.4	7.2	13.9	0.8	36.7	15
	0.5	51.1	4.4	24.8	1.5	18.2	45
	0.4	47.9	5.1	30.8	1.7	14.5	70

*Повторная прокалка (1 ч.) и продувка в токе O_2 (1 ч) при $T=973\text{ K}$

Применение оптической спектроскопии и спектроскопии ЭПР показало, что во всех исследованных случаях независимо от состава исходных ренийевых соединений после высокотемпературной прокали и с последующим вакуумированием в системе формируются поверхностные рений-оксидные структуры с точечными дефектами, которые являются каталитически активными в реакции окислительной дегидроциклизации метана. Эти центры многократно генерируются последовательными высокотемпературными окислительно-восстановительными обработками. В докладе приводятся механизмы формирования каталитически активных поверхностных рений-оксидных структур с точечным дефектом и механизм окислительной дегидроциклизации метана до ароматических структур с участием этих центров. Отметим, что каталитические и другие, например, магнитные, электрические, оптические, так называемые структурно-чувствительные свойства особенно чувствительны к нестехиометрии состава. Поэтому при синтезе твердых катализаторов особое внимание следует уделять проблемам нестехиометрии, концентрации и природы дефектов.

СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ПЛАТИНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Авина С.И., Лобойко А.Я., Гончаров И.И., Микиша Г.В.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: Chichagova@kpi.kharkov.ua*

В производстве азотной кислоты методом каталитического окисления аммиака используют каталитические сетки на основе металлов платиновой группы. При эксплуатации таких сеток происходит их изнашивание (механическое, химическое), при этом падает селективность, происходят активационные потери платиноидов. Одним из приемов повышения селективности является активация-регенерация платиноидного катализатора. Среди большого количества различных способов активации-регенерации наибольшее распространение получил способ обработки в соляной кислоте, однако он имеет ряд недостатков [1].

Украина не располагает месторождениями металлов платиновой группы и, принимая во внимание мировые цены на эти металлы, исследования, направленные на уменьшение потерь и вложений платиноидов, актуальны и своевременны.

В настоящей работе была исследована возможность получения платинового покрытия на поверхности частично отработанного платиноидного катализатора с целью возобновления его геометрических размеров и повышения эксплуатационных характеристик.

Была проведена серия экспериментов, которая показала принципиальную возможность нанесения платины электрохимическим способом на отработанный платиноидный катализатор. Платину предварительно извлекали по разработанной технологии [2] из шламов азотного производства, которые содержат металлы платиновой группы. В процессе исследований были получены образцы платиноидной сетки, на которую была нанесена электрохимическим путем платина и выяснено, что, варьируя электрохимические параметры, т.е. плотностью тока, возможно, контролировать толщину получаемого покрытия.

Литература:

1. Справочник азотчика. Т.2. – М.: 1969, 444 с.
2. Вилучення платиноїдів із шламу у виробництві азотної кислоти. Лобойко О.Я., Авина С.І., Гончаров І.І. Збірник статей III міжнародної науково-практичної конференції "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення". Харків. – 2007. – Т. II. – с. 56-57.

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО
АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА
В МЕТИЛБУТЕНУ**

**Алексеева Е.В., 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

В промышленных блоках дегидрирования парафинов используют микросферический алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201, который циркулирует в системе реактор – регенератор.

Ранее выполненные исследования [1] показали, что основной причиной дезактивации катализатора в промышленных условиях дегидрирования парафинов является механическое разрушение его частиц.

Авторами [2] установлено, что основные причины недостаточной прочности катализатора ИМ – 2201 заложены в технологии его приготовления. Катализатор ИМ-2201 получают распылительной сушкой суспензии, приготовленной смешением воды, CrO₃, глинозема, каолина, КОН и жидкого стекла, с последующей термической активацией при 660 °С.

Расход катализатора ИМ-2201, полученного по вышеуказанной технологии, из-за его низкой прочности составляет до 20 кг на тонну продуктов дегидрирования. Сложность использования имеющихся высокопрочных катализаторов связана с износом существующих в системах дегидрирования оборудования.

Основной износ оборудования при использовании катализаторов, синтезированных на основе высокопрочных носителей, обусловлен наличием острых граней (осколков), образованных за счет разрушения прочных сфер в процессе эксплуатации.

Целью данной работы является получение высокопрочного катализатора, который в процессе эксплуатации не подвергается разрушению с образованием осколков с острыми гранями. Использование специального носителя и целенаправленное изменение технологии синтеза алюмохромового катализатора позволили исключить разрушения исходной сферы носителя в условиях его истирания. Образовавшаяся в

СД-II-3

процессе истирания поверхностного слоя пыль представляет собой тонкодисперсный порошок, не обладающий абразивными свойствами.

Разработанный катализатор с индексом прочности не менее 95 % имеет следующие характеристики:

Наименование показателя	ИМ-2201П	
Удельная поверхность, м ² /г	110÷120	
Фракционный состав, %	исходный	после 50 минут виброистирания
>500мк	1,4	отс
500-400мк	0,2	отс
400-280мк	7,5	отс
280-140мк	59,4	28,12
140-100мк	21,4	27,78
100-71мк	3,7	11,05
71-63мк	3,7	14,05
63-40мк	2,5	15,19
40-30мк	0,08	0,28
30-20мк	0,07	0,502
20-10мк	0,03	1,58
10-6мк	0,02	0,55
6-3мк	0,01	0,25
<3мк	0,01	0,622
Каталитические свойства, %: - при дегидрировании н-бутана ВП выход на пропущенный н-бутан ВР выход на разложенный н-бутан	T=550 °C T=567 °C T=570 °C	42,6-80,8 43,2-80,35 43,9-80,1
Каталитические свойства, %: - при дегидрировании изобутана в изобутилен ВП выход непредельных у/в на пропущенный i-бутан ВР выход непредельных у/в на разложенный i-бутан	T=570 °C	49,0-89,0
Каталитические свойства, %: - при дегидрировании изоамиленов в изопрен ВП выход на пропущенные i-амилены ВР выход на разложенные i-амилены	T=510 °C T=520 °C	32,2-81,6 35,0-78,6

Литература:

1. Котельников Г.Р. Технология катализаторов дегидрирования и некоторые проблемы оптимизации // Сб. докладов третьей конференции РФ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Ярославль, 1996.
2. 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.

**СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОКСИДОВ ГАЛЛИЯ И ГАДОЛИНИЯ НА
ЦЕОЛИТАХ В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И
ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Алимарданов Х.М., Зарбалиев Р.Р., Алиева А.А., Аббасов Я.А., Исмаилов Э.Г.

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

E-mail: hafizalimardanov@yahoo.com

Известно, что модифицированные формы цеолитов типа морденит и семейства пентасил проявляют высокую активность в реакциях дегидрирования, олигомеризации и ароматизации углеводородов. В настоящее время проводятся широкие исследования в области синтеза высокоселективных и высокоактивных цеолитных катализаторов приготовленных на их основе и, в частности, содержащих различные оксиды РЗЭ, для превращения углеводородов в заданных направлениях. В этом аспекте особый интерес представляют Gd-содержащие системы.

Целью настоящей работы является приготовление галлий и гадолиний содержащих цеолитов типа морденит и из семейства пентасилов и исследование их каталитических свойств в реакциях дегидроалкилирования (ДА) метилциклогексана (МЦГ) и алкилирования толуола.

Модифицированные формы цеолитов готовили следующими методами:

1) механическим смешиванием соответствующих оксидов с HNa-формой цеолитов и последующей их термообработкой; 2) совместной пропиткой HNa-формы цеолитов соединениями Ga и Gd и термообработкой полученных образцов; 3) по стадийной пропиткой HNa-форм цеолитов растворами солей металлов в условиях, соответствующих ионному обмену, и последующей их термообработкой; 4) диспергированием металлического Ga на HNa-формах цеолитов в среде C₁-C₃ галогенуглеводородов с использованием в качестве активатора металлов II группы и пропиткой полученных образцов растворами солей гадолиния. Каталитическое превращение смеси МЦГ и CH₃OH, а также толуола и CH₃OH проводили в проточной системе при температуре 370-570 °С и атмосферном давлении. Исследование показали, что наиболее активными катализаторами являются образцы, приготовленные методами III и IV (таблица 1).

Модифицирование цеолитов как галлием, так и гадолинием приводит к увеличению их избирательности по образованию C₈-ароматических углеводородов. Однако, наиболее высокие селективности реакции и выходы изомеров ксилола получены на Ga-Gd-O/ HNa M и Ga-Gd-O/ HNa-ЦВМ, содержащих 2,2-2,6% масс. активного

СД-II-4

компонента в пересчете на Ga_2O_3 и Gd_2O_3 , приготовленных по методу III. Как видно из табл.1 на образцах, приготовленных поэтапной пропиткой HNa-формы цеолитов соединениями Ga и Gd, наблюдается синергетический эффект модифицирующих компонентов. При этом основными направлениями превращения МЦГ являются дегидрирование, дегидроалкилирование (ДА) и дегидродиспропорционирование (ДД). Селективность реакции по изомерам ксилола зависит не только от структуры исходных цеолитов, их кислотных свойств и условий проведения реакции, но и от последовательности введения отдельных модифицирующих компонентов в состав приготовленных образцов. С повышением температуры в пределах 530-570 °С количество продуктов ДД МЦГ увеличивается, а продуктов ДА существенно снижается. Следовательно, ДА МЦГ метанолом и его ДД протекает с участием различных активных центров катализатора. Для ДД МЦГ требуются активные центры с большей кислотной силой, чем для его ДА метанолом. В катализате также содержатся значительные количества толуола - продукта дегидрирования МЦГ. Так как пентасилы активны в реакции алкилирования ароматических углеводородов метанолом, несомненно, образующийся толуол далее может взаимодействовать с метанолом и превращаться в изомеры ксилола.

Приготовленные образцы проявляют высокую активность в рассмотренных реакциях в течение 8-10 ч. Затем их активность в результате коксообразования существенно снижается. Однако, закоксованный катализатор легко регенируется прокаливанием в токе воздуха при 500-550 °С в течение 2-3 часов.

Исследование исходных и отработавших образцов методами электронной микроскопии, РФА и ЭПР показывает, что кристалличность структуры в процессе их приготовления сохраняется. При этом формируются кластерные образования ионов Ga^{3+} и Gd^{3+} порядка 1 нм. Под воздействием реакционной среды эти образования могут изменяться как по форме, так и по размеру.

Таблица 1.

Результаты дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом на модифицированных формах морденита и ЦВМ (МЦГ:CH₃OH=2:1, V=0,5 ч⁻¹, t=530 °С)

Ga-Gd/HNa-ЦВМ	99.0	46.6	9.4	64.5	19.2	6.9	21.5	18.0
Катализаторы	Конверсия, мас%		Состав ароматических углеводородов, мас%				Степень ДА МЦГ, %	Степень ДД МЦГ, %
	CH ₃ OH	МЦГ	бензол	толуол	C ₈ -ар.уг	C ₉ -C ₁₀ -аро.уг.		
0,75 HNaM	98.5	23.3	3.0	81.0	10.2	5.8	11.8	6.3
0.72 HNa ЦВМ	97.3	17.3	1.9	85.9	11.0	1.2	8.1	5.1
Ga/ HNa M	92.4	42.1	3.5	78.1	14.6	3.8	13.9	7.5
Gd/ HNa M	92.0	34.7	3.7	76.5	15.1	4.7	14.6	8.0
Ga-Gd/HNa M	98.0	51.6	7.0	68.3	20.1	4.6	18.2	14.7
Ga/ HNa-ЦВМ	90.4	40.0	4.2	79.6	14.3	1.9	12.3	9.2
Gd/ HNa-ЦВМ	94.7	36.1	4.0	76.9	16.6	2.5	15.0	8.5

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Бакланов А.В., Храмцова Е.Ю., Юрин В.П., Гринина Т.В.¹

ОАО «Пласткард», Волгоград

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

E-mail: kk15@list.ru

Винилхлорид в настоящее время является самым крупномасштабным хлорорганическим мономером. Мощности по получению винилхлорида и поливинилхлорида на его основе постоянно наращиваются. Винилхлорид получается из этилена через дихлорэтан или из ацетилена, взаимодействием его с хлористым водородом. Дальнейшее развитие технологии синтеза винилхлорида гидрохлорированием ацетилена несмотря на неоспоримые преимущества (одностадийность, относительно мягкие условия, высокий выход целевого продукта) сдерживается необходимостью использования токсичного ртутисодержащего катализатора. Поиски промышленно доступного нертутного катализатора до настоящего времени не увенчались успехом.

Срок службы ртутного катализатора до потери активности не превышает одного года. Отработанный катализатор представляет собой активный уголь с остаточным содержанием сулемы (хлорид ртути (II)) от 2 до 6 %. Токсичность этого твердого отхода обуславливает необходимость его утилизации. Кроме того, ртуть является весьма ценным металлом и извлечение ее из отработанного катализатора наряду с экологическим имеет существенное экономическое значение, снижая себестоимость целевого винилхлорида в целом.

На ОАО «Пласткард» (Волгоград) разработана и реализована технология утилизации отработанного ртутисодержащего катализатора с выделением металлической ртути.

Производство винилхлорида на ОАО «Пласткард» осуществляется комбинированным методом из этилена и ацетилена, образующихся при высокотемпературном пиролизе легких углеводородных фракций.

Ацетилен подвергается гидрохлорированию на ртутном катализаторе, а этилен хлорируется до 1,2-дихлорэтана. После выделения из крекинг-газа целевых продуктов остаточный газ используется на собственные энергетические нужды.

СД-II-5

В остаточном газе высокотемпературного пиролиза содержится до 50% об. H_2 и CO , которые при повышенной температуре являются активными восстановителями.

Техническое решение разработанной технологии заключается в обработке отработанного катализатора остаточным газом при температуре 400-700 °С в течение 4-7 часов. При этом хлорид ртути восстанавливается до металла [1].

Процесс проводится в вертикальном реакторе ретортного типа с внешним обогревом газовыми горелками. В качестве топлива используется тот же остаточный газ пиролиза.

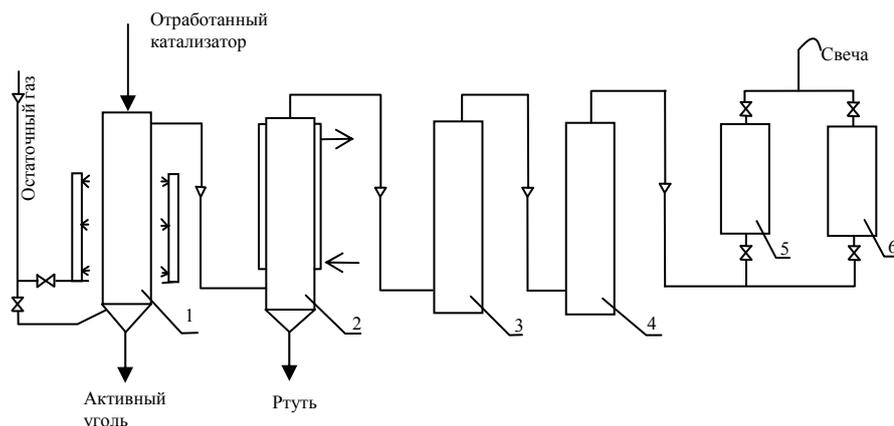


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

Схема установки представлена на рис. 1. Отработанный катализатор загружается в обогреваемый газовыми горелками реактор (1), в нижнюю часть которого подается остаточный газ пиролиза. Выходящий из реактора газ с парами ртути направляется в конденсатор (2), где ртуть конденсируется и выводится в виде металла. Из конденсатора газ выводится в водяной и щелочной абсорберы (3, 4) для отмытки от кислых компонентов. После финишной очистки от следов ртути в угольных адсорберах (5, 6), работающих попеременно, газ сбрасывается на «свечу». После насыщения ртутью отработанный адсорбент из аппаратов (5, 6) подается в реактор (1) для утилизации совместно с отработанным катализатором.

Демеркуризованный активный уголь выгружается из реактора и может быть использован вторично для изготовления катализатора или в качестве адсорбента. Остаточное содержание ртути в демеркуризованном активном угле не превышает санитарной нормы. Степень извлечения ртути более 99 %.

Литература:

1. Патент РФ № 2285561 Способ утилизации отработанного ртутьсодержащего катализатора, 2005 г.

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА Ni, Cr, Bi(Sb), Co, K/ γ -Al₂O₃
КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА**

Гаджи-заде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А., Зейналова С.А.

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

Баку, Азербайджан

E-mail: byte_666@mail.ru

В институте нефтехимических процессов НАН Азербайджана проводятся исследования по дегидрированию пропана на Ni, Cr, Bi(Sb), Co, K/ γ -Al₂O₃ катализаторе в присутствии кислорода воздуха и инертного разбавителя азота. Следует отметить, что выход пропилена на данном катализаторе в оптимальных условиях ($t=620$ °C; $\Sigma V=400$ ч⁻¹; O₂/C₃H₈=0,1 моль/моль; N₂/C₃Y₈=10-15 моль/моль) составляет 60-65 % моль при селективности ~90 % моль.

Катализатор готовили в условиях пониженного и атмосферного давления. Выход пропилена на катализаторе, изготовленном в условиях пониженного давления, на 25-30 % превышает выход пропилена на катализаторе, приготовленном в атмосферных условиях.

Проведены физико-химические исследования и определены пористо структурные характеристики катализаторов, приготовленных в разных условиях.

Установлено, что катализатор, приготовленный в условиях пониженного давления, обладает узким распределением пор по радиусам, что позволяет проводить процесс с высокой активностью и селективностью по сравнению с катализатором, приготовленным в атмосферных условиях. Катализатор, приготовленный в условиях пониженного давления, обладает порами с размером радиуса от 3 до 7 нм, процентное содержание которых в общем объеме пор составляет ~80 %.

Установлено значение магнитного момента (μ) катализаторов, приготовленных в разных условиях. Величина магнитного момента катализатора, приготовленного в условиях пониженного давления, превосходит значение магнитного момента катализатора, приготовленного в атмосферных условиях ~ на 50 %. Известно, что магнитный момент (μ) катализатора связан с числом неспаренных электронов по формуле

$$\mu = \sqrt{n(n+1)}$$

где: n—число неспаренных электронов.

Методами спектральных анализов РФА и ЭСДО установлен состав катализаторов и природа каталитического действия изученных оксидных систем. Установлено наличие таких фаз, как NiO, NiSbO₆, NiAl₂O₄, Ni⁰, Cr₂O₃, Cr₂O₅, CrO, Cr⁰, K₂Cr₂O₇, K₂O, Bi₂O₃, Bi⁰, CoO, Co⁰, CoAl₂O₄.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ
КАТАЛИЗАТОРА ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДМЭ**

Губанова Н.В., Овсиенко О.Л.¹, Суворин А.В.¹

ООО «НПК «Алвиго-КС», Северодонецк

¹Технологический институт Восточнoукраинского национального университета

им. В. Даля, Северодонецк

E-mail: tnve_kaf@sti.lg.ua

Проведены исследования каталитической активности образцов бифункционального катализатора синтеза диметилового эфира (ДМЭ), полученных на основе механических смесей метанол-образующего (катализатор СНМ-У по ТУ У 6-04687873.047-2000) и дегидратирующего компонентов (γ - Al_2O_3 по ТУ У 24.6-31337612-001:2005) с массовой долей Al_2O_3 в образцах от 0,17 до 0,55. Испытания проводились на установке проточного типа при $P=5$ МПа, $t=220, 260$ и 280 °С, $W_r=5000$ ч⁻¹. Состав синтез-газа, % об: $N_2 - 0,9-1,0$; $CO - 28,0-30,0$; $CO_2 - 4,0-6,0$; функционал – 1,9.

Полученные результаты (рис. 1а) показывают, что максимальная производительность по ДМЭ достигается при массовой доле Al_2O_3 в катализаторе более, чем 0,33. Повышение температуры от 260 до 280 °С приводит к увеличению производительности по ДМЭ в 1,6 раза и снижению по метанолу в ~1,9 раза. Сопоставление этих результатов с данными, полученными сотрудниками ИГХТУ [1], при $W_r=10000$ ч⁻¹, $P=5$ и 10 МПа, $t=220$ °С, концентрации CO в газе 12,5 % об. и значении функционала ~2,1 (рис. 1б), показывает что при доле Al_2O_3 в катализаторе близком к 0,4 и $P=5$ МПа уменьшение W_r в два раза, но повышение температуры в 1,3 раза приводит к увеличению производительности по ДМЭ в 5,3 раза и по метанолу в 7,5 раза. Увеличение доли Al_2O_3 до 0,55 при $t=280$ °С позволяет снизить производительность катализатора по метанолу до 0,35г/см³ч и увеличить по ДМЭ до ~ 0,8 г/см³ч, что в 10,6 раза больше, чем в [1]. Повышение температуры выше 300 °С не целесообразно, поскольку это приведет к спеканию метанол-образующей части катализатора.

Таким образом, с точки зрения увеличения производительности по ДМЭ при его получении в одну стадию, уменьшение нагрузки на катализатор по газовой фазе более эффективно, чем повышение давления процесса.

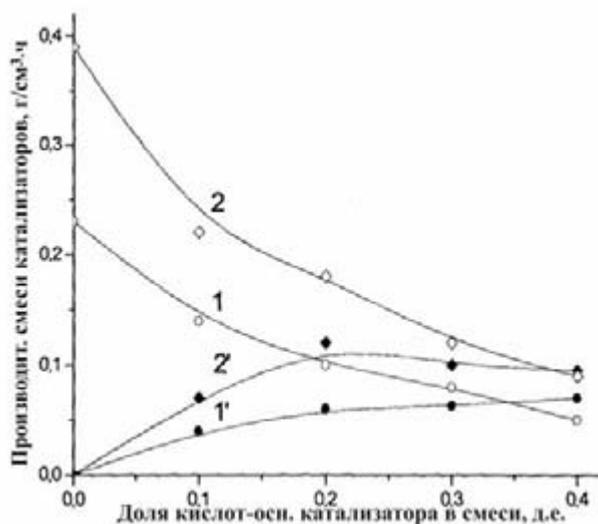
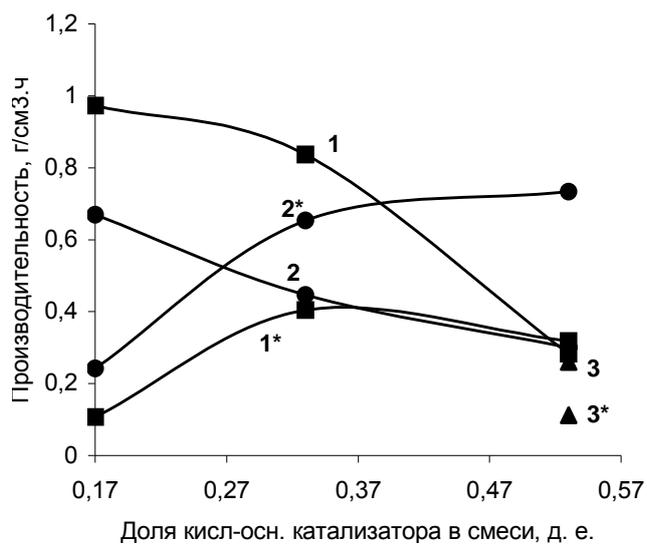


Рис. 1. Зависимость производительности катализаторов от их состава.

Литература:

1. Морозов Л. Н. и др. Моделирование процесса получения диметилового эфира из синтез-газа при использовании смесей катализаторов в промышленной колонне.// Материалы V международной научно-технической конференции «Укркатализ- V», г. Киев, 2006, с.213-214.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Искандяров Р.Р., Тыщенко В.А., Плешакова Н.А., Вязков В.А.

ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
Новокуйбышевск
E-mail: sekr@svniinp.ru

Из-за особенностей технологии приготовления катализаторов гидроочистки на катализаторных фабриках большинство из них выпускаются в окисленной форме и нуждаются в активации путем сульфидирования. Эта, по существу последняя стадия приготовления катализатора гидроочистки, осуществляется непосредственно в реакторах промышленной установки. Режим сульфидирования во многом определяет эффективность работы катализатора в процессе. Задача состоит не только в переводе металлов в сульфидную форму, но и в создании активного центра нужной природы и структуры.

Традиционно на заводах применяют следующие способы сульфидирования металлов:

- элементной серой,
- сырьем с повышенным содержанием серы,
- заводским сероводородом,
- гидроочищенным сырьем с добавлением специальных сульфидирующих агентов.

Сульфидирование элементной серой – наиболее простой способ активации катализатора. Однако он неприменим в случае плотной упаковки гранул катализатора, так как сводит на нет все его преимущества.

Сульфидирование сырьем. Важным условием сульфидирования катализатора гидроочистки является предотвращение восстановления оксида 6-ти валентного молибдена в 4-х валентный: $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$.

Эта реакция протекает при температурах выше 240 °С в отсутствие сероводорода. MoO_2 чрезвычайно устойчив и не участвует в образовании активного центра требуемой структуры.

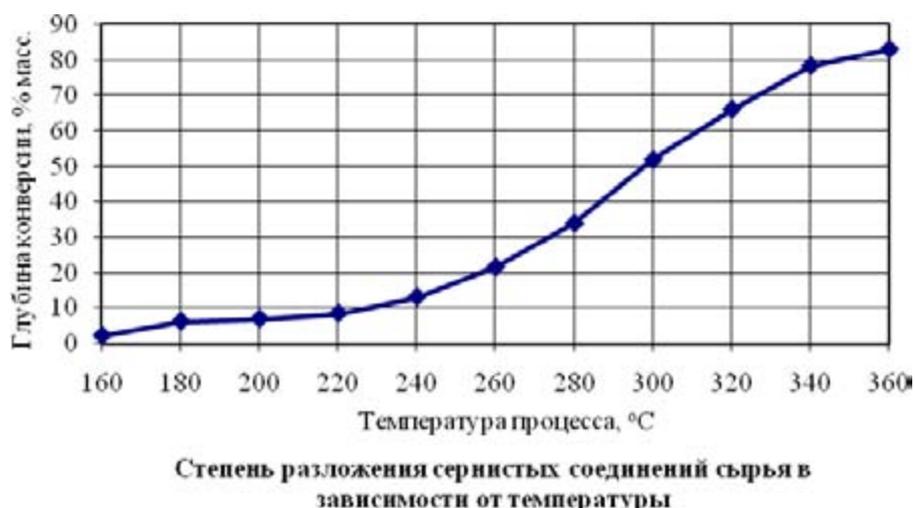
Формирование необходимой конфигурации активных центров происходит в две стадии при строго контролируемых условиях сульфидирования с обязательным предварительным насыщением катализатора серой при температуре до 240 °С:

1. Предварительное сульфидирование при 240 °С: $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoS}_3$,

2. Активация при температуре 320-340 °С: $\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2$.

На этой стадии происходит окончательное формирование активной поверхности катализатора.

В дизельной фракции содержится несколько десятков органических соединений серы, различающихся температурой разложения. Авторами настоящего сообщения была проведена исследовательская работа по определению степени разложения сернистых соединений в образце промышленного сырья. Результаты представлены на рисунке.



Из рисунка видно, что при низких температурах конверсия сернистых соединений составляет около 10 %, что явно недостаточно для осуществления первой стадии процесса, предназначенной для предотвращения восстановления молибдена.

При использовании типового сырья гидроочистки процесс сульфидирования катализатора может затянуться на несколько суток, а вероятность частичного восстановления молибдена достаточно велика.

Довольно заманчивым является использование для сульфидирования катализатора заводского сероводорода. Однако применение этого метода сдерживается сложностями дозирования сероводорода.

Таким образом, в сложившихся условиях, когда для получения ультранизкосернистого продукта требуется использование всего потенциала катализатора, наиболее рациональный путь активации катализатора – осуществление процесса сульфидирования сырьем, обогащенным легко разлагаемым сернистым соединением.

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

Ляхин Д.В., Какичев А.П.¹, Овсиенко О.Л.¹, Морозов Л.Н.²

ОАО НАК «Азот», Новомосковск

*¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт
«Химтехнология», Северодонецк, Украина*

²Ивановский государственный химико-технический университет, Иваново

E-mail: morozov@isuct.ru

В настоящем сообщении изложены результаты опытно-промышленных испытаний бифункционального катализатора прямого синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа в промышленном масштабе на действующем производстве метанола.

В качестве катализатора синтеза ДМЭ используется модифицированный катализатор синтеза диметилового эфира марки СНМ-У (разработка ГНИПИ «Химтехнология», производство ООО НПК «Алвиго-КС» г. Северодонецк, Украина) с увеличенной до 47 мас.% концентрацией оксида алюминия и содержанием CuO - 26 мас.%, ZnO - 14 мас.%. Технология производства катализатора многостадийна, основана на нитратно-карбонатном соосаждении гидроксидов из медь-цинк-алюминиевых растворов и предусматривает отдельную стадию формирования термостабильной шпинельной основы. Данная технология позволяет получить катализатор с высокой начальной активностью как в реакции синтеза метанола, так и в образовании ДМЭ, и, что особенно важно, обеспечивает сохранение катализатором высокой активности при повышенных температурах. Соотношение между метанообразующей и дегидратирующей частями бифункционального катализатора сбалансировано таким образом, чтобы обеспечить высокий выход ДМЭ в широком интервале рабочих температур (200-300°C) и давлений (3-10 МПа).

Бифункциональный катализатор загружался в количестве 4.2 м³ в 4-х полочную колонну синтеза метанола. После загрузки катализатора произведена его активация в восстановительной среде, максимальная температура в период восстановления не превышала 190 °С. После выхода на нормальный режим в колонне синтеза (КС) поддерживалось давление 8.0–8.8 МПа, объемная скорость циркуляционного газа составляла 14500 – 16500 ч⁻¹. Состав свежего синтез-газа определяется технологией действующего производства метанола. Равновесная концентрация ДМЭ при 220 °С, давлении 8.5 МПа и данном составе циркуляционного газа на входе в колонну

составляет 8,5 об.%. Температура газа на входе в КС поддерживалась на уровне 212 °С, что обеспечивало протекание реакции на 1 слое катализатора. Прирост температуры на первой полке составил 19 °С, что обусловлено высокой активностью катализатора в реакции синтеза метанола и его дегидратации в ДМЭ. Наибольший прирост температуры в КС наблюдался на втором слое катализатора - на выходе температура циркуляционного газа достигла 269 °С. На следующих по ходу газа слоях катализатора увеличение температуры было не столь значительным. Причиной этому является приближение к равновесию маршрутов синтеза метанола и ДМЭ уже на второй полке.

Максимальная температура (~280 °С) достигается на выходе из 4 слоя катализатора. Для низкотемпературного катализатора синтеза метанола данная температура считается достаточно высокой и обычно имеет место после нескольких лет его эксплуатации, так как её необходимо поднимать для сохранения производительности колонны. Высокая температура в 4 слое катализатора создает жесткие условия его эксплуатации и способствует ускоренной дезактивации. Проверка в промышленных условиях термической устойчивости данной модификации катализатора, имеющего значительно более высокую концентрацию оксида алюминия, придающую, как правило, катализаторам устойчивость к воздействию высокой температуры пока не проведена.

Степень превращения монооксида углерода за один проход ЦГ через КС составляет 62.7 %. Для диоксида углерода значение данного показателя значительно ниже: 17.7 %, что объясняется низкой концентрацией CO_2 в циркуляционном газе. Высокая концентрация ДМЭ в продувочном газе 6.8 % определяется неблагоприятными условиями выделения диметилового эфира. Температура конденсации поддерживалась на уровне 40 °С, что обуславливалось использованием в качестве хладогента оборотной воды. При давлении равном 8.0 МПа данная температура не является достаточной для глубокого выделения ДМЭ, снижение концентрации эфира в циркуляционном газе после узла выделения жидких продуктов составляет всего ~0.1 %. Фактически происходит конденсация смеси веществ с образованием раствора, и концентрация ДМЭ в газовой фазе будет определяться его растворимостью в данной жидкости. Снижение температуры конденсации с 40 °С до 10 °С приводит к уменьшению расчетной концентрации ДМЭ после конденсатора с 5.21 до 3.02 об.%, т. е. в 1.7 раза.

Таким образом, на действующем оборудовании агрегата синтеза метанола обеспечивался выпуск жидкого продукта в количестве 1.8 т/час. При этом состав метанола-сырца по основным веществам был следующим:

Метанол – 66.5 мас.%, ДМЭ – 17.0 мас.%, Вода – 16.5 мас.%

Производительность катализатора, с учетом потерь продуктов с продувочными и танковыми газами, составила: по диметиловому эфиру – 116.5 кг/м³.ч, а по метанолу – 287.6 кг/м³.ч.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРАТАЦИИ ТХА НА СВОЙСТВА Al_2O_3 Медведев Д.А., Бакаев А.Я., Вшивцева О.А

ООО «Щелковский катализаторный завод», Щелково

E-mail: Catalyst@flexuser.ru

Широкое использование в промышленности алюмооксидных катализаторов и сорбентов стало возможным благодаря созданию безотходной технологии их производства, что позволило сделать данную продукцию экономически выгодной. В качестве исходного сырья используется тригидрат алюминия, который частично дегидратируют термообработкой с получением продукта термохимической активации (ТХА), который обладает повышенной реакционной способностью [1]. Так, при взаимодействии ТХА с водой образуется смесь гидроксида алюминия различного фазового состава [2]. Исследования гидратации ТХА, приготовленного из байерита (БА) и бемита (БМ) показали, что в зависимости от условий гидратации могут получаться: байерит, псевдобемит или рентгеноаморфная фазы [3].

С целью определения оптимальных условий гидратации ТХА, позволяющих получить прокаливанием продукта гидратации оксид алюминия с развитой поверхностью и низкой насыпной плотностью, выполнены эксперименты, результаты которых приведены ниже.

Таблица 1.

**Влияние условий гидратации ТХА на свойства Al_2O_3
(навеска флэш-продукта 100 г, прокалывание при 500 °С, 90 мин).**

№ п/п	Водный раствор		Условия гидратации			Свойства	
	Кол-во, мл	Состав	pH	t, °С	Продолжительность, мин	$\gamma_{нас,3}$, г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г
1	-	-	-	-	-	1,0	190
2	40	10%HNO ₃	4,7	50	40	0,79	215
3	40	8%H ₃ BO ₃	8,9	50	60	0,8	205
4	45	H ₂ O	10,1	50	60	0,77	230
5	45	2%Ca(OH) ₂	10,3	50	60	0,79	239
6	40	2,5%NaOH	11,2	50	40	0,78	310
7	40	H ₂ O	9,4	20	40	0,8	280
8	40	H ₂ O	9,7	40	40	0,78	200
9	40	H ₂ O	10,3	75	40	0,77	210
10	45	3% Ca(OH) ₂	10,0	45	15	0,76	255
11	45	3% Ca(OH) ₂	10,1	45	40	0,75	240
12	45	3% Ca(OH) ₂	10,2	45	80	0,73	210
13	45	3% Ca(OH) ₂	10,3	45	120	0,72	210

Существенное влияние на дисперсность Al_2O_3 оказывает рН гидратации, а именно, с увеличением рН возрастает величина удельной поверхности. При этом минимальную насыпную плотность имеют образцы, полученные гидратацией при рН около 10.

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением рН гидратации в образцах увеличивается содержание фазы байерита.

Степень гидратации зависит от продолжительности процесса и температуры [4]. По техническим причинам затруднены дериватографические и рентгенофазовые исследования влияния продолжительности и температуры на степень гидратации, поэтому исследовали изменение других свойств продукта.

Так, при увеличении продолжительности гидратации от 15 до 120 мин. снижается насыпная плотность примерно на 5%, а увеличение температуры от комнатной до 75 °С ведет к уменьшению насыпной плотности примерно на 4 %.

На основании результатов исследований предложены параметры технологического процесса гидратации ТХА, позволяющие получать шариковый оксид алюминия с насыпной плотностью около 0,7 г/см³ и величиной удельной поверхности более 300 м²/г.

Литература:

1. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. Изд. СО АН СССР сер.хим.наук. 1986 в.5, с.39-44.
2. Золотовский Б.П., Бакаев А.Я., Буянов Р.А. и др. Патент РФ №2163886, Бюл. 7, 2001.
3. Тарабан Е.А., Золотовский Б.П., Буянов Р.А. и др. Тезисы докладов III Конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Новосибирск, изд. отдел ИК СО РАН, 1996, с. 184-185.
4. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Изд. «Наука» СО АН СССР. 1978.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА
РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА**

Моисеев М.М., Ефремов В.Н.¹, Голосман Е.З.¹, Тесакова Г.М.¹

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

¹ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

E-mail: mm17@rambler.ru

Значительное количество аммиака выбрасывается предприятиями химической, машиностроительной, металлургической, пищевой и рядом других отраслей промышленности. Наряду с совершенствованием технологии, исключающей или уменьшающей выбросы вредных веществ в атмосферу, необходимо проектирование очистных сооружений применительно к каждому источнику выбросов и разработка новых методов очистки, одним из которых является каталитическое разложение (диссоциация, крекинг) аммиака.

Применение процесса диссоциации аммиака не ограничивается только экологическими проблемами. В настоящее время этот процесс нашел широкое применение в металлургической, химической отраслях промышленности и машиностроении для получения контролируемых (защитных) атмосфер. Защитные (восстановительные) атмосферы предназначены для предотвращения окисления и изменения химического состава различных поверхностей. Другая область применения газа, полученного при диссоциации аммиака - восстановительная активация промышленных катализаторов в производствах, не имеющих источников водорода.

Установки по очистке низкоконцентрированных аммиакосодержащих вентиляционных выбросов, в том числе на предприятиях по производству минеральных удобрений, аммиака, химволокна, мясокомбинатов и других производств, имеющих аммиачно-холодильные установки, предназначены, в первую очередь, для проведения природоохранных мероприятий. В зависимости от источника выброса условия разложения аммиака могут значительно различаться.

Наличие в вентиляционных выбросах кислорода исключают проведение очистки методом каталитического крекинга аммиака, т.к. при температуре ниже 300 °С степень разложения аммиака незначительна, а при температуре выше 300 °С на катализаторе происходит окисление аммиака с образованием оксида азота.

В процессе разложения аммиака нами были синтезированы, исследовано формирование и испытаны никельсодержащие катализаторы, отличающиеся различным содержанием активных компонентов. Образец КДА-10А содержит 8,7 % СаО и 63 % Al₂O₃. Образец КДА-18А содержит 77 % Al₂O₃. Остальные образцы приготовлены на носителе НИАП-22.

Концентрация аммиака на входе в реактор составляет 3% об. (остальное - аргон), объемная скорость 5000 ч⁻¹, объем загружаемого катализатора - 4 мл, температура – 850 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1

Остаточное содержание аммиака для различных катализаторов при температуре 850 °С и объемной скорости 5000 ч⁻¹

N п/п	Образец	Химический состав, %			Остаточное содержание NH ₃ , % об.
		NiO	CuO	La ₂ O ₃	
1	КДА-10А	25.0	-	-	0.055
2	КДА-18А	10.5	8.5	-	0.057
3	№ 1365	7.0	-	-	0.064
4	№ 1367	5.8	1.3	-	0.069
5	№ 1369	4.2	-	-	0.072
6	№ 1371	5.7	1.4	-	0.068
7	№ 1374	7.3	-	0.25	0.064
8	№ 1375	6.9	1.5	-	0.064
9	№ 1377	6.4	2.2	0.08	0.065
10	№ 1366	8.0	-	-	0.061
11	№ 1368	7.7	1.3	-	0.067
12	№ 1370	4.0	-	-	0.077
13	№ 1372	7.7	1.9	-	0.066
14	№ 1373	7.3	-	0.45	0.064
15	№ 1376	6.1	1.5	-	0.069
16	№ 1378	5.3	1.8	0.05	0.068
17	КДА-1 А	-	-	-	0.062

Таким образом, все испытанные образцы обладают высокой активностью в процессе крекинга аммиака и обеспечивают остаточное содержание аммиака в отходящих газах не более 0,08 % об.

После проведения длительных пилотных испытаний будут выбраны каталитические композиции, на основе которых намечена отработка технологии промышленных партий катализаторов диссоциации аммиака.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ БТК ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Резниченко И.Д., Целютина М.И., Рохин А.В.¹, Скорникова С.А.¹, Кушнарев Д.Ф.¹

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

¹*Иркутский государственный университет, Иркутск*

E-mail: aci@chem.isu.ru

Рынок ароматических углеводородов развивается стремительными темпами. Ароматические соединения БТК (бензол, толуол, ксилол) представляют многокомпонентную систему, содержащую, помимо ароматических, нафтеновые и алифатические углеводороды. Фактически единственным достойным признан подход, предполагающий использование данных об индивидуальном составе. Для сложных по составу объектов постановка общей задачи исчерпывающего анализа индивидуального состава очевидно бесперспективна.

Нами разработан алгоритм экспрессного получения группового состава фракций БТК на основе количественных спектров ЯМР ¹H и ¹³C. В основе алгоритма лежит способ выделения спектральной плотности из количественных спектров, соответствующей отдельным фрагментам или группам фрагментов. Это позволяет получить, помимо оценки количества единичных укрупненных структурных фрагментов – нафтеновых циклов, углеродных атомов в «узлах» углеродного скелета и углеродных атомов линейной алифатической цепи. Для определения иерархии значимости вариации отдельных параметров спектров ЯМР применен метод главных компонент факторного анализа. Факторный анализ, объективно вскрывая внутренние связи главной части массива экспериментальных результатов, не постулирует зависимость от априорно выбранной комбинации параметров. Такой подход, позволяющий избегать ошибок метода деления спектра на определенные диапазоны с вычитанием спектральной плотности перекрывающихся сигналов. Возможности контроля методом ЯМР качества фракций БТК рассмотрены на примере процесса гидрирования фракций БТК (катализатор АГКД-400АК) при различных условиях (Т, °С – 230-350 °С, объемная скорость подачи сырья 0,5-3,0 ч⁻¹). Установлено, что с изменением температуры и объемной скорости подачи сырья, уменьшается содержание гетероатомных компонент, непредельных углеводородов, увеличивается содержание моноароматических алкилбензолов (≈95-98 %). Содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов изменяется в диапазоне 1-4,6 %.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ ГАЗОВ

Тюльпинов Д.А., Суворин А.В., Тюльпинов А.Д.

Технологический институт Восточнoукраинского национального университета

им. В. Даля, Северодонецк, Украина

E-mail: tnve_kaf@sti.lg.ua

Катализаторы большинства технологических процессов крупнотоннажной химии в процессе эксплуатации практически не меняют своего химического состава. Снижение активности катализаторов, эксплуатировавшихся в нормальных технологических условиях, связано, в основном, с блокировкой наружной поверхности наносными примесями, исходными веществами и продуктами реакций, отравлением каталитическими ядами; рекристаллизацией активных металлов и реже спеканием. В этой связи отработанные катализаторы представляют большой интерес как вторичное металлосодержащее сырье. В мировой практике в настоящее время сложились три основных направления утилизации отработанных катализаторов: пирометаллургические, гидromеталлургические и возгон (выделение цветных металлов через образование летучих галогенидов или карбониллов).

С целью расширения направлений утилизации отработанных катализаторов, проведенные исследования по их использованию в качестве насадки огнепреграждающих устройств. При контакте с пламенем во многих случаях происходит очищение поверхности и повышение активности катализатора, что позволяет рассматривать их как потенциальный материал для насадки огнепреграждающих устройств.

Принципиально новый подход к решению задачи гашения пламени газо- и пылегазовых смесей без прерывания потока заключается в использовании в качестве насадки псевдооживленного слоя каталитически активных частиц. Реализация такого метода возможна в случае выполнения двух условий: перевода реакции окисления из гомогенной в гетерогенно каталитическую фазу (то есть гашение пламени) и последующего подавления реакции на поверхности катализатора. Одновременное решение задач пламеподавления – энерго-материалосбережение – экология возможно при использовании нового способа обеспечения взрывобезопасности при транспортировке взрывоопасных смесей горючих газов.

СД-II-13

При исследованиях в качестве насадки огнепреградителя использовались отработанные катализаторы ГИАП-3-6Н (шахтная конверсия природного газа в производстве аммиака): АПК-2 (высокотемпературная очистка отходящих газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты) и СТК-1 (конверсия СО водяным паром в производстве аммиака). У отработанных катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2 (тип Ц-II) остаточная механическая прочность остается на уровне свежих катализаторов (70 - 72 МПа на раздавливание по торцу), в металлической фазе находится 70 - 80%, а в окисленной – 30 – 20 % активного металла. Дисперсность металлических фаз находится на уровне 160 - 180 н.м., оксидных – не превышает 100 н.м. Удельная поверхность, определенная низкотемпературной адсорбцией азота, составляет 1,5 - 1,7 м²/г. Для отработанного катализатора СТК-1 характерно снижение механической прочности до 1,6 - 2 МПа (против 2,5 МПа у свежего) и удельной поверхности до 19 - 21 м²/г (против 25 - 30 м²/г). Общим для этих катализаторов является наличие наносных во время эксплуатации примесей (% масс.): СаО – до 0,2%; Na₂O₅ + К₂O – до 0,4%; SiO₂ – от 0,1% у АПК-2 до 0,45% у СТК-1, Cl – до 0,1%; P₂O₅ – до 0,05%; SO₃ – до 0,02% (для катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2). Присутствует также 0,15 - 0,25% массовых Fe₂O₃). Количество углеродных отложений в катализаторе ГИАП-3-6Н составляет 0,02 - 0,03% масс., а в катализаторах АПК-2 и СТК-1 – на уровне следов.

В сравнении со свежими катализаторами (анализ арбитражных проб), количество наносных примесей в отработанных увеличивается (раз) Na₂O + К₂O – 1,1 - 5; СаО – 1,2 - 2,5; SO₃ – 3 - 30 (для ГИАП-3-6Н и АПК-2); Cl -15 - 40; SiO₂ – 5 - 9; P₂O₅ – 1 - 1,3; Fe₂O₃ – 6 - 12 (для катализаторов ГИАП-3-6Н и АПК-2).

Мы решили задачу усовершенствования способа взрывозащиты при эксплуатации систем транспортировки газов путем поддержания соответствующих скоростей подачи газового потока, чтобы обеспечить охлаждение слоя отработанного катализатора после гашения пламени. Это в свою очередь позволяет упростить конструкцию огнепреграждающего устройства и повысить надежность его работы.

Задачей дальнейших исследований является подбор отработанных катализаторов конкретных производств с целью обеспечения взрывобезопасности транспортировки определённых газовых потоков.

Комплексность подхода к решению проблемы позволяет найти экологически и экономически совершенные решения, позволяющие снизить объём выбросов газов и расширить область повторного использования отработанных катализаторов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ СИ-2

Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: domik86nik@mail.ru

В последние годы существенно увеличилось потребление изомеризатов как компонентов высокооктановых моторных топлив. Поддержание оптимальной активности катализатора изомеризации и предотвращение его дезактивации является актуальной задачей.

По данным пилотных и промышленных испытаний платинооксидного катализатора СИ-2 был проведен анализ возможного механизма реакций процесса изомеризации пентан-гексановой фракции и составлена формализованная схема превращения углеводородов (Рис. 1).

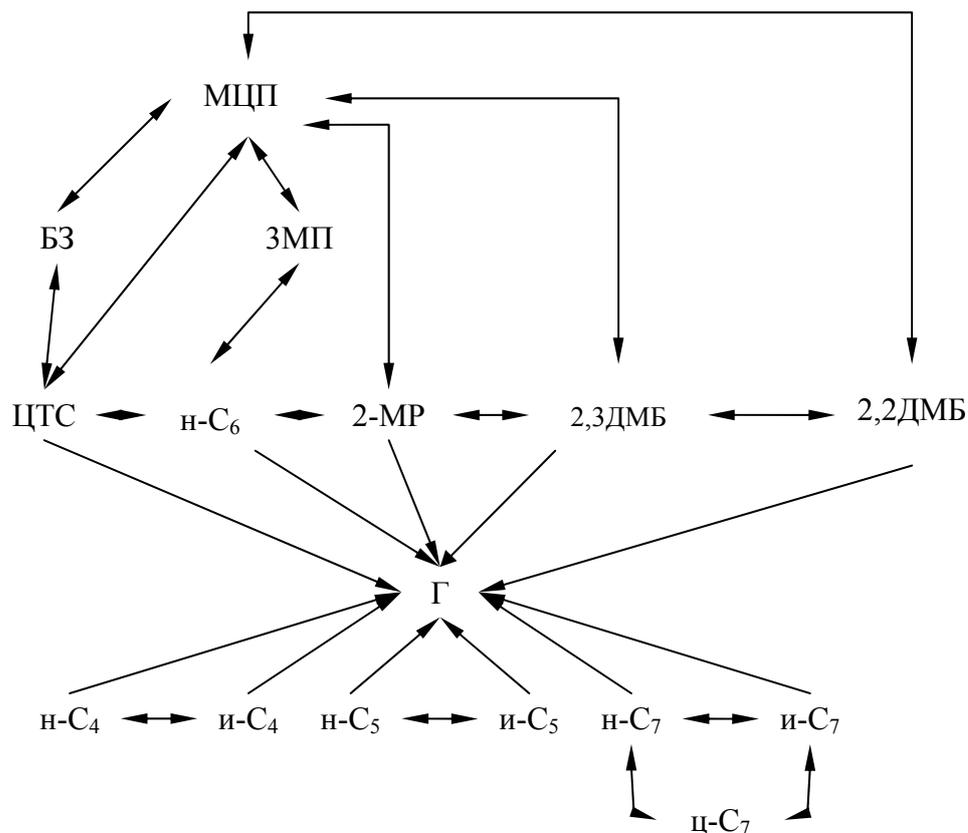


Рисунок 1 – Формализованная схема превращения углеводородов
МЦП – метилциклопентан; БЗ – бензол; МП – метилпентан; ЦТС – циклогексан; ДМБ – диметилбутан

СД-II-14

Математическая модель процесса изомеризации представлена уравнениями материального и теплового баланса, а также дополнена уравнениями, учитывающими старение, спекание, дезактивацию катализатора коксом.

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \pm W_i \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{\rho * C_p} \sum_{i=1}^n (\pm \Delta H_i) * W_i \end{cases}$$

Начальные условия: $C_i(0) = C_{i,0}$; $T(0) = T_{\text{нач}}$,

где C_i – концентрация i -го компонента [моль/м³]; T – температура, °К; ρ – плотность смеси, [кг/м³]; C_p – теплоемкость смеси, [кДж/моль*К]; ΔH_i – энтальпия i -го углеводорода, [кДж/моль]; W_i – скорость реакции i -го углеводорода.

В ходе исследований решена обратная кинетическая задача, в результате чего получены константы скоростей основных реакций, протекающих в ходе процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Для расчета использовались экспериментальные данные с промышленных установок изомеризации. Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7.

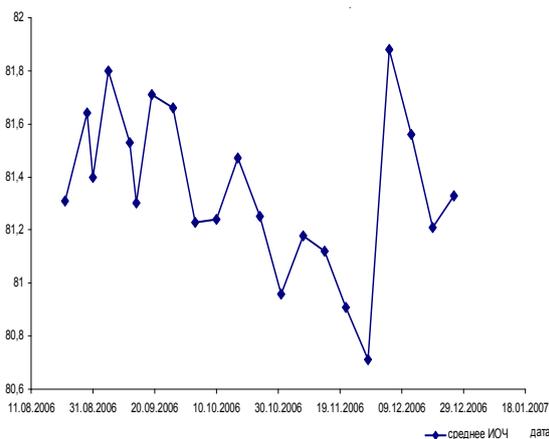


Рисунок 2

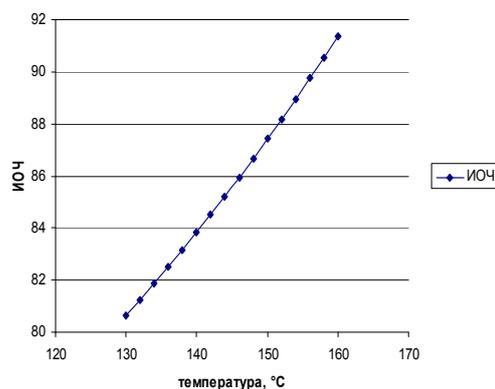


Рисунок 3

Исследования на модели показали, что при постоянных условиях ИОЧ изменяется в достаточно широком интервале — в пределах 1,0–1,5 пунктов (Рис. 2) в зависимости от углеводородного состава сырья.

Повышение температуры обеспечивает получение изомеризата с более высоким октановым числом, в то же время это приводит к уменьшению межрегенерационного периода работы катализатора вследствие увеличения скоростей реакций коксообразования, также возрастает доля побочных реакций гидрокрекинга. С использованием математической модели определены оптимальные условия ведения процесса, выполнена сравнительная оценка эксплуатации промышленных катализаторов.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

**Шаркина В.И., Меньшиков В.В.¹, Серегина Л.К., Соболевский В.С., Комова З.В.,
Вейнбендер А.Я.**

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

¹ОАО НИИЛКП с ОМЗ «Виктория», Хотьково, Московская обл.

E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Основное формирование фазового состава смешанных и соосажденных катализаторов происходит на стадии синтеза, которая, как правило, осуществляется в реакторах с мешалками. Недостатком такого оборудования является сложность обеспечения высокой скорости взаимодействия ингредиентов.

Известны работы (1-3) посвященные исследованию реакций типа твердое-жидкость с использованием конического фонтанирующего слоя, который имеет ряд преимуществ – это отсутствие распределительных и перемешивающих устройств, возможность перерабатывать полидисперсные системы широкого диапазона, использовать агрессивные среды, высокие относительные скорости фаз, отсутствие локальных неоднородностей.

При синтезе катализатора, содержащего соединения меди, хрома, алюминия и цинка (НТК-4) методом химического смешения были найдены оптимальные режимные параметры. Найдено, что для используемых в промышленной практике аппаратов гидрофонтанного типа скорость потока для создания интенсивного перемешивания применительно к НТК-4 составляет 0,5-0,7 м/сек. За счет высокой относительной скорости движения фаз, активного перемешивания и взаимодействия частиц синтез НТК-4 проходит быстрее по сравнению со скоростью синтеза в используемых в промышленности реакторах с мешалкой, скорость вращения которых порядка 90-140 об./мин. При 90 °С, время синтеза в предлагаемом аппарате равно 75 мин, в реакторах с мешалкой - 3 часа.

После синтеза масса рассматриваемого катализатора представляет собой суспензию высокодисперсных соединений продуктов реакции, которую сложно отделить от осадка на традиционных вакуум-фильтрах или центрифуге. При совмещении процессов сушки и гранулирования на одном аппарате - сушилке-

СД-II-15

грануляторе получена сухая масса определенного гранулометрического состава, транспорт которой на стадию прокаливания не представляется сложным.

Таким образом, показано, что сочетанием синтеза в реакторе с гидрофонтанированием с сушкой на сушилке-грануляторе можно усовершенствовать технологический процесс приготовления в непрерывном исполнении, а главное – получить катализатор более однородный по фазовому составу, высокого качества по бессточной технологии что может быть полезно для получения других катализаторов.

Литература:

1. Горштейн А.Е., Мухленов И.П., Зобнин В.В., Перемешивание фаз в фонтанирующем слое, Изв. Вузов., Хим. и хим. Технол. 1975, т.18, №4, с.477-480.
2. Меньшиков В.В., Михайлов Г.В. Чагаева Т.С. Моделирование процессов растворения во взвешенном слое. Сб. Всесоюзной конференции. КХТП., 1984. т.2. с.214.
3. Меньшиков В.В., Михайлов Г.В., Анисимов А.В. Эффективность массообменных аппаратов с рециклом. Теоретические основы хим. технологии. 1986, т.20, №3, с.311-315.

**ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ
СМЕШАННОГО ТИПА**

Шаркина В.И., Меньшиков В.В.¹, Серегина Л.К., Соболевский В.С., Вейнбендер А.Я.

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

¹*ОАО НИИЛКП с ОМЗ «Виктория» Хотьково, Московская обл.*

E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Известно, что основное формирование фазового состава смешанных катализаторов происходит на стадии синтеза (смешения) сырьевых компонентов, которая, как правило, осуществляется в реакторах с мешалками. Недостатком такого оборудования является сложность обеспечения высокой скорости взаимодействия ингредиентов.

Известны работы по изучению различных типов псевдооживленных и фонтанируемых жидкостью слоев, позволяющих интенсифицировать проведение химико-технологических процессов, сделать их полупериодическими или непрерывными. Наиболее перспективным для проведения реакций типа жидкость-твердое является конический фонтанирующий слой и ряд работ посвящен исследованию в этом плане (1-3). Фонтанирующий слой имеет ряд преимуществ: отсутствие распределительных и перемешивающих устройств, возможность перерабатывать полидисперсные системы широкого диапазона, использовать агрессивные среды, высокие относительные скорости фаз, отсутствие локальных неоднородностей. Поэтому для реакций указанного типа целесообразно применение аппаратов гидрофонтанного типа как аппаратов с наиболее интенсивной гидродинамической обстановкой.

На примере синтеза катализатора, содержащего соединения меди, хрома, алюминия и цинка (НТК-4) были найдены оптимальные режимные параметры. Так, для используемых в промышленной практике аппаратов гидрофонтанного типа скорость потока для создания интенсивного перемешивания применительно к НТК-4 составляет 0,5-0,7 м/сек. За счет высокой относительной скорости движения фаз, активного перемешивания и взаимодействия частиц синтез НТК-4 проходит быстрее по сравнению со скоростью синтеза в реакторах с мешалкой. Так, при 90 °С, время синтеза, определяемое временем срабатывания хромовой кислоты в исследуемом аппарате равно 75 мин, в реакторах с мешалкой - 3 часа.

СД-II-16

В работе приводятся также данные и по использованию сушилки – гранулятора (РКГС). Обусловлено это тем, что катализаторная масса после синтеза представляет собой водную суспензию мелкодисперсной массы, которую сложно отделить от осадка на традиционных вакуум-фильтре или центрифуге. Изучена возможность совмещения процессов сушки и гранулирования на одном аппарате – сушилке-грануляторе. Показано, что в зависимости от скорости подачи катализаторной суспензии и температуры можно получить шихту определенного грануметрического состава, подача которой в прокаточный барабан не представляется сложным.

Таким образом показано, что сочетание гидрофонтанирующего реактора на стадии синтеза катализатора с последующей сушкой на сушилке-грануляторе позволит оформить технологический процесс приготовления различных катализаторов в непрерывном исполнении или с минимальной затратой ручного труда, а главное получить катализатор однородный по фазовому составу, высокого качества по бессточной технологии.

Литература:

1. Горштейн А.Е., Мухленов И.П., Зобнин В.В., Перемешивание фаз в фонтанирующем слое, Изв. Вузов., Хим. и хим. Технол. 1975, т.18, №4, с.477-480.
2. Меньшиков В.В., Михайлов Г.В. Чагаева Т.С. Моделирование процессов растворения во взвешенном слое. Сб. Всесоюзной конференции. КХТП, 1984. т.2. с.214.
3. Меньшиков В.В., Михайлов Г.В., Анисимов А.В. Эффективность массообменных аппаратов с рециклом. Теоретические основы хим. технологии. 1986, т.20, №3, с.311-315.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ И БИОМАССЫ

Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н.¹

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

E-mail: sharypov@icct.ru

Известно, что железосодержащие материалы рудного происхождения проявляют каталитическую активность в процессах гидрогенизации ископаемых углей в среде органических растворителей, а так же в процессах гидрирования углей, биомассы и высококипящих жидких продуктов нефтяного и угольного происхождения. Продукты, полупродукты и отходы переработки руд, как правило, являются грубодисперсными материалами. В этой связи перспективным способом приготовления катализаторов на основе железорудных материалов является механохимическое активирование индивидуальных образцов, либо их смесей с активирующими добавками. Данный способ позволяет не только увеличить дисперсность минералов железа, но также изменить их текстурные характеристики, а в ряде случаев - и химический состав.

В работе изучены свойства мехактивированных железосодержащих материалов, выделенных из железных и полиметаллических руд, различающихся по составу основной кристаллической фазы (гематит, магнетит, пирротит и пирит). Исследовано влияние продолжительности и интенсивности обработки в мельнице-активаторе АГО-2 в среде воды, рН среды активирования и методов введения образцов в сырье на их каталитические свойства в процессах: гидрогенизации и гидрирования бурого угля Бородинского месторождения, сапромиксита Барзасского месторождения, озерного сапропеля; гидрирования древесной биомассы и гидролизного лигнина. Кроме того, образцы, содержащие преимущественно оксиды железа, были испытаны в качестве катализаторов термического разложения биомассы и озерного сапропеля в среде воды, находящейся в до- и сверхкритических условиях.

Установлено, что обработка железорудных материалов в мельнице - активаторе в оптимальных условиях приводит к увеличению их удельной поверхности (до 47 - 85 м²/г), и уменьшению размера частиц. Максимальная удельная поверхность была получена для образца, содержащего гематит. Обнаружены некоторые изменения в

СД-II-17

кристаллической структуре активируемых образцов. Так, в ходе мехобработки образца, содержащего пирит, атомное отношение Fe/S на поверхности изменилось от 1.9 до 1.3. На этот показатель оказывают влияние, как интенсивность механохимического активирования, так и рН среды, в которой оно проводилось. Методом рентгенострукторного анализа показано, что мехактивирование образцов, содержащих оксиды железа в смеси с элементарной серой способствует образованию высокодисперсной фазы пирротита.

По результатам сканирующей электронной микроскопии, примерно половина частиц в активированных образцах имеет размер от 10 до 100 нм, которые находятся в виде агрегатов, имеющих сложное строение. Размер и строение агрегатов определяются длительностью мехобработки и типом исходного материала.

Установлено, что эффективное разрушение агломератов достигается обработкой ультразвуком смесей этих материалов с водой и некоторыми органическими растворителями. В определенных условиях образуются водные суспензии, стабильные в течение нескольких часов, что позволяет добавлять их в требуемом количестве к сырью с последующим высушиванием образцов (в процессе гидропирилиза) или без высушивания (в процессе пирилиза в среде водяного пара). В то же время, эффективное диспергирование катализаторов этим методом в типичных пастообразователях процессов гидрогенизации угля (нефтяные остатки, высококипящие продукты угольного происхождения), не может быть достигнуто в виду их высокой вязкости. Поэтому диспергирование катализатора с использованием ультразвука осуществляли в среде дистиллятных фракций продуктов гидрогенизации с последующим добавлением полученной суспензии в необходимом количестве в пастообразователь.

Экспериментально обнаружена корреляция между химическим составом, величиной удельной поверхности, способом введения в сырье рудных катализаторов и их активностью в исследуемых процессах термопревращения природного органического сырья. Установлено, что с ростом продолжительности выдержки рудного образца с момента обработки в мельнице-активаторе и использованием в процессе гидрогенизации происходит снижение его каталитической активности вследствие окисления поверхности катализатора на воздухе.

Использование железосодержащих образцов рудного происхождения, подвергнутых механохимической обработке и последующему диспергированию в сырье с использованием ультразвукового воздействия в качестве катализаторов позволяет получать высокий выход жидких продуктов из различных видов природного органического сырья.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАДИЕНОВ

Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В.

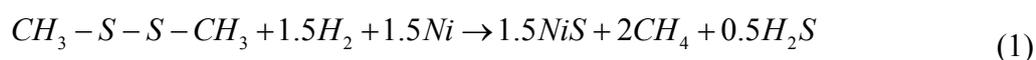
ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», Томск

E-mail: emyu@anchem.chtd.tpu.ru, emyu@sibmail.com

Традиционные методы повышения эффективности катализаторов нефтепереработки и нефтехимии предполагают проведение лабораторных и полупромышленных экспериментов. Предлагаемые нами пути повышения селективности Ni-катализатора были получены при расчетах на математической модели процесса гидрирования высших алкадиенов.

В этом процессе большая часть поступающих диолефинов гидрируется до олефинов, которые, в свою очередь, частично гидрируются до парафинов, снижая тем самым селективность процесса и выход целевых линейных алкилбензолов (ЛАБ). Основной особенностью процесса является селективное отравление катализатора серосодержащим диметилдисульфидом (ДМДС) с целью повышения его селективности.

Основу математической модели процесса гидрирования составляет схема превращения реагентов. ДМДС в реакторе гидрирования принимает участие в реакции образования сульфида никеля:



а также в реакции, приводящей к десорбции никеля с катализатора:



При наличии воды в смеси углеводородов протекает реакция образования оксида никеля, которая приводит к дезактивации катализатора:



Термодинамические исследования показали, что превращение ДМДС в сульфид никеля и сероводород происходит необратимо, поэтому содержание отравляющих веществ на поверхности катализатора определяется равновесием реакции (2). Активность катализатора падает при превращении никеля в сульфид никеля. Количество сульфида, в свою очередь, возрастает с увеличением расхода серы и

СД-II-18

константы равновесия реакции (2) и при снижении количества водорода в системе. Так как зависимости скоростей реакций гидрирования олефинов и диолефинов от активности катализатора различаются, определение оптимальной активности представляет собой сложную вычислительную задачу.

На основе анализа экспериментальных данных была выявлена следующая зависимость остаточного содержания серы на катализаторе от температуры в реакторе.

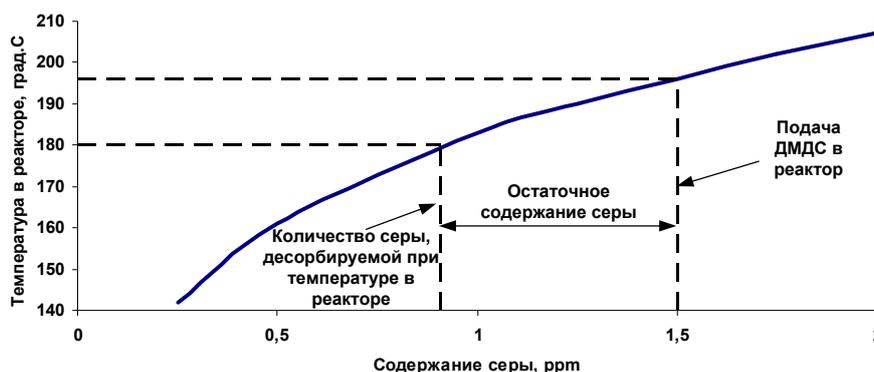


Рисунок 1 — Определение остаточного содержания серы на катализаторе

Каждой точке на кривой, представленной на рис. 1, соответствуют расход серы и температура, которые взаимно компенсируют друг друга и приводят к полной десорбции серы с поверхности катализатора. Если температура в реакторе ниже, чем это требуется для полной компенсации осернения, значит, на катализаторе присутствует остаточное содержание серы.

С использованием математической модели процесса гидрирования рассчитывается оптимальный расход ДМДС в реакторе при различных температурах.

По результатам исследований, проведенных для никельсодержащего катализатора гидрирования, загруженного на заводе «ЛАБ-ЛАБС», было установлено, что для достижения оптимального содержания серы можно: или оставить подачу серы на уровне рекомендуемой (ок. 1,5 ppm), но тогда необходимо уменьшить температуру в реакторе с режимного интервала 180–190 °С до 140–150 °С, что неизбежно приведет к уменьшению констант скоростей реакций гидрирования углеводородов; или оставить режимный интервал температур, но тогда и увеличить подачу серы с режимных 1,5 ppm до 2–3 ppm.

КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Яковишин В.А., Савенков А.С.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: Chichagova@kpi.kharkov.ua*

Сжигание углеводородного топлива, широко используемое в энергетике и на транспорте, является основным источником поступления в атмосферу ряда токсичных компонентов (CO , NO_x , C_nH_m , сажи). Известно, что каталитическое сжигание такого рода топлив позволяет снизить выбросы всех вышеуказанных веществ и часто уменьшить их расход, что также не маловажно. Однако, отсутствие катализатора, который наряду с высокой эффективностью обладал бы приемлемой стоимостью и стойкостью к условиям процесса, существенно ограничивало практическое применение каталитического сжигания углеводородов.

Первоначально в процессах сгорания использовались катализаторы на основе благородных металлов. Однако высокая стоимость последних заставила обратить внимание на каталитическую активность в реакциях горения других составов. В частности большой интерес представляют оксидные катализаторы на основе металлов переходных периодов. Выбор катализатора определяется условиями процесса и с этой точки зрения ни один из предлагаемых в настоящее время составов не является универсальным [1].

Нами предлагается к использованию катализатор на основе оксидов переходных металлов общей формулы MeCr_2O_4 (где Me – Cu, Co и др.). Процесс получения каталитической массы включает: стадию приготовления носителя, его пропитку в водном растворе солей активного компонента и термическую обработку с получением в конечном итоге слоя активного в реакциях глубокого окисления углеводородов.

В качестве носителя используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный на алюминиевой поверхности методом микро дугового оксидирования в щелочном растворе. Такой метод позволяет получать прочный и однородный слой оксида на поверхностях любой степени сложности.

Пропитка осуществляется методом окунания в концентрированный водный раствор нитратов активных компонентов.

СД-II-19

Дериватографические исследования показали, что разложение солей активного компонента на носителе протекает в несколько стадий. На первой стадии, в интервале температур 120-180 °С происходит удаление кристаллизационной влаги, и формируются основные соли металлов. При дальнейшем повышении температуры последние разлагаются с образованием активной фазы, которое окончательно завершается с достижением температуры порядка 450 °С. Анализ показал, что после термообработки на поверхности носителя обнаруживаются следующие фазы: MeO, Cr₂O₃, MeCrO₄, MeCr₂O₄. Соотношение между последними определяется концентрацией используемого раствора и температурным режимом обработки.

Предложенный нами катализатор испытывался в процессах сжигания углеводородов в двигателях внутреннего сгорания. При этом как топливо использовали бензин, а слой активного компонента наносили на доньшко поршня.

Использование катализатора позволило снизить расход топлива на 15 %, уменьшить выбросы CO и C_nH_m в 3,5 раза. Кроме того, уменьшение температуры процесса позволило снизить содержание NO_x в отходящих газах в 2 раза [2]. При этом остальные показатели двигателя не были ухудшены. Нагрузочные характеристики двигателя в процессе работы с каталитическим покрытием и данные по расходу топлива представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Параметры работы двигателя в процессе испытаний

частота вращения коленчатого вала, n, мин ⁻¹	мощность, Ne, л.с.	Pe, МПа	расход топлива, г/час
2000	3,1	0,006...0,4	570
2500	3,05	0,14...0,425	565
3000	4,05	0,19...0,41	1000
3500	4,35	0,214...0,445	1200

Литература:

1. Васильев А.Н., Лонес А.Ф., Эрреро Э.Р., Новые достижения в исследовании процессов каталитического сжигания топлив/ Экотехнологии и ресурсосбережение, 2002, №1, с. 22-28.
2. Савенков А.С., Минак А.Ф., Яковичин В.А и др., Каталитическое горение топлива в двигателях внутреннего сгорания. Материалы V международной конференции по катализу, Киев, 2006, с. 33-35.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ Pt-,
Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ
АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
n-ГЕКСАНА**

Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д.

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

E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

В настоящей работе исследована термическая стабильность Pt- и Pd-катализаторов, нанесенных на интеркалированный монтмориллонит Таганского месторождения (Казахстан), в реакции изомеризации n-гексана.

Сшитый алюминием монтмориллонит (ММ) получали из H-формы при варьировании соотношения $Al^{3+}/\text{глина}$. Pt и Pd (0,35 масс%) вносили в Al-интеркалированную глину методом пропитки. Структурные характеристики образцов определяли методами БЭТ и РФА. Размер металлических частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для интеркалированных алюминием образцов происходит раздвижение слоев ММ на 5,5 Å по отношению к Na-форме. При интеркаливании возрастает удельная поверхность, для NaMM $S_{уд} = 48,2 \text{ м}^2/\text{г}$ а для Pt-Al/НММ 236,0 и для Pd-Al/НММ 238,9 $\text{м}^2/\text{г}$. Объем пор немного уменьшается для NaMM $V_{адс} = 0,478 \text{ см}^3/\text{г}$, а для Pt и Pd-Al/НММ 0,420-0,435 $\text{см}^3/\text{г}$.

Данные по активности и селективности Pt-, Pd- AlMM катализаторов, прошедших стадию высокотемпературной обработки на стадии прокаливания образцов в воздушной атмосфере, приведены на рисунке.

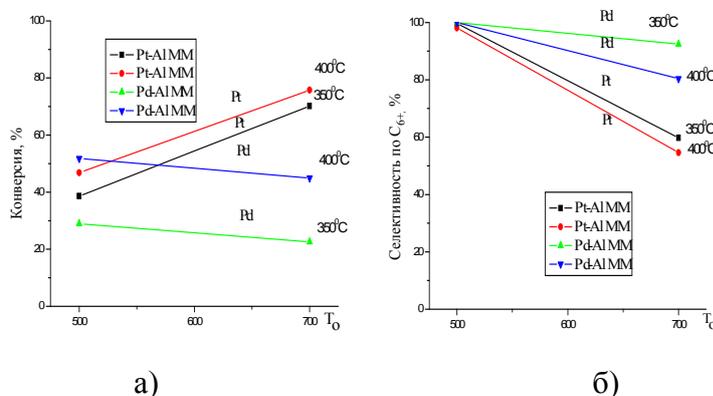


Рисунок – Влияние температуры окисления Pt/AlMM и Pd/AlMM-катализаторов на активность (а) и селективность (б) гидроизомеризации n-гексана

При $T_0 = 700 \text{ °C}$ на Pt-контакте наблюдается увеличение степени конверсии в 1,8-1,6 раза при $T_{оп} = 350$ и 400 °C , а на Pd-катализаторе происходит лишь незначительное

СД-III-1

снижение. Рост конверсии н-гексана до 70,2-75,8 % сопровождается значительным крекингом. Содержание C₁-C₃-углеводородов достигает 17,6-20,9 %, а н-пентана 2,6-3,2 %. Селективность процесса по C₆-изомерам резко снижается, особенно в случае платинового катализатора (рис. б). При прокаливании образцов на воздухе наблюдается эффект сильного взаимодействия металла с носителем и как следствие – изменение направления превращения н-гексана. В случае Pd-катализатора с повышением температуры обработки в воздухе конверсия н-гексана снижается, но количество продуктов крекинга намного ниже, чем на Pt-катализаторе.

Показано, что активность и селективность бифункциональных катализаторов изомеризации определяется силой кислотных центров, их концентрацией и локализацией в элементах структуры носителя.

Таблица - Кислотность Pt- и Pd-катализаторов на пилларированном алюминии (5,0 ммоль Al³⁺/г) Таганском монтмориллоните по данным ТПД аммиака, прошедших термообработку при различных температурах в атмосфере кислорода

Образец	Кол-во к.ц.	T _м ^I	T _м ^{II}	T _м ^{III}	α ^I	α ^{II}	α ^{III}	{ к.ц.
Pt/AlMM T ₀ =500 ⁰ С	мкмоль/г	93,8	138,5	215,1	7,8	34,3	111,0	153,1
	%				5,1	22,4	72,5	100
Pt/AlMM T ₀ =700 ⁰ С	мкмоль/г	-	155,2	278,1	-	86,3	203,9	290,2
	%				-	29,9	70,1	100
Pd/AlMM T ₀ =500 ⁰ С	мкмоль/г	-	247,3	-	-	-	419,3	419,3
	%				-	-	100	100
Pd/AlMM T ₀ =700 ⁰ С	мкмоль/г	170,2	275,3	-	66,3	226,5	-	292,8
	%				22,6	77,4	-	100

По данным ТПД кислотность Pt-контакта при окислительной термообработке при 700 °С возрастает практически в 2 раза за счет сильных и средних к.ц., что очевидно и вызывает усиление крекирующей способности катализатора. У Pd-катализатора, напротив, суммарное содержание к.ц. снижается за счет средних к.ц. Крекирующее направление реакции вносит меньший вклад в состав продуктов изомеризата.

Методом ПЭМ на примере Pd-катализатора показано, что при T₀=500, 600 °С частицы Pd четко фиксируются и возможно определить их размеры (от 50-60 до 100 Å). При T_{обр}=700 °С отдельных металлических частиц Pd не наблюдается. Рыхлые полупрозрачные частицы являются, по видимому, продуктами взаимодействия металла с фазами носителя, скорее всего с внедренным в межслоевое пространство MM оксидом алюминия. Кристаллическая структура катализаторов при повышении температуры обработки в атмосфере кислорода согласно данным РФА остается неизменной. Таким образом, дезактивация Pt- и Pd-катализаторов при перегревах, связанных с прокаливанием образцов на воздухе, обусловлена изменением соотношения сильных и средних к.ц., увеличением размера частиц и эффектом сильного взаимодействия металла с носителем.

УГЛЕОТЛОЖЕНИЕ ПРИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Косова Н.И.

Томский государственный университет, Томск

E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ) представляет интерес с точки зрения вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника углеродсодержащего сырья, как CO_2 , запасы которого в атмосфере составляют $7 \cdot 10^{11}$ т, а в литосфере – $5 \cdot 10^{16}$ т. Одной из ключевых проблем при реализации данного процесса на катализаторах, базирующихся на элементах семейства железа, является углеотложение. В условиях реакции отложение углерода на поверхности металла термодинамически возможно в широком интервале температур за счет двух реакций – диспропорционирования СО и термического разложения метана.

В работе исследованы образцы катализаторов на основе интерметаллида Ni_3Al , полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При изучении фазового состава методом РФА было выявлено, что, кроме основной фазы Ni_3Al , катализатор содержал незначительные количества фаз NiAl и Ni . Именно эти полифазные системы проявили высокую каталитическую активность в УКМ, степень конверсии сырья на которых достигала 80-96 % с выходом целевых продуктов более 40 %. Монофазные образцы, содержащие только Ni_3Al , оказались каталитически инертны.

С помощью метода растровой электронной микроскопии было выявлено, что образцы морфологически представляют собой типичные сколы сплава (Рис. 1а, 2а), относительно гладкие с незначительными шероховатостями, имеющие протяженные расщелины со средней шириной 0,1-1 мкм, практически не имеющие пор.

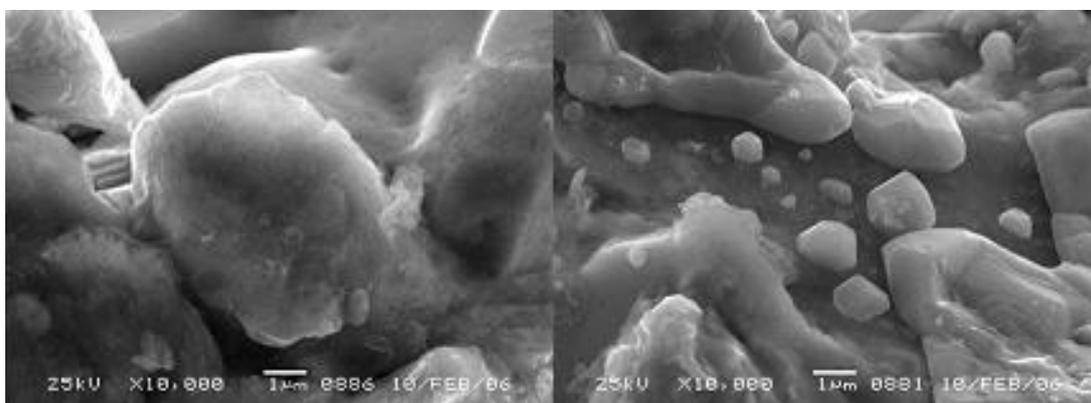


Рис. 1. Морфология монофазного образца Ni_3Al до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе УКМ ($t = 950$ °С, объемная скорость подачи 100 мл/мин, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$)

СД-III-2

В условиях жесткой окислительно-восстановительной среды, в которой протекает углекислотная конверсия, структура катализаторов изменилась существенным образом (Рис. 1б, 2б), в особенности для полифазных систем, поверхность которых практически полностью покрыта относительно короткими волокнами длиной до 0,5 мкм. В монофазных образцах на исходной поверхности наблюдается образование отдельных агломератов с выраженной огранкой, размер которых варьируется от 0,3 до 10 мкм, при этом отсутствуют волокна, свидетельствующие о дезактивации вследствие образования нитевидного углерода.

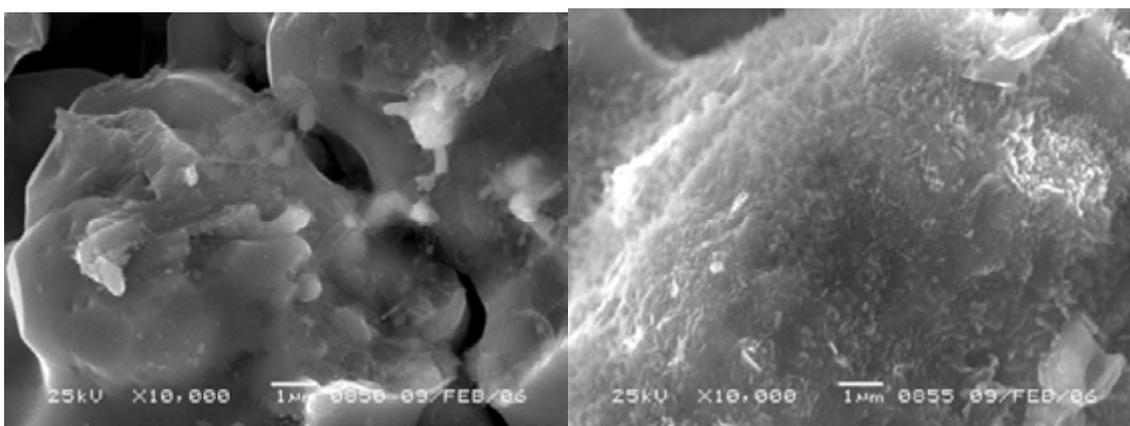


Рис. 2. Морфология полифазного образца на основе Ni_3Al до (а) и после (б) каталитических испытаний в процессе УКМ ($t = 950$ °С, объемная скорость подачи 100 мл/мин, $CO_2/CH_4 = 1$)

Методом РФА показано, что после каталитических исследований монофазный образец не изменил состав, в то время как в полифазных образцах, кроме вышеуказанных, дополнительно образовались фазы карбида никеля и углерода (в виде графита), которые и были подвергнуты дальнейшим исследованиям.

При проведении элементного анализа выявлено, что продукты уплотнения имеют соотношение С/Н, равное 1,45/1 что свидетельствует о невысокой степени их конденсированности в исследуемых условиях.

Методом ДТА показано, что выгорание ПУ характеризуется двумя экзоэффектами в области относительно высоких температур – 650 (четкий экзоэффект) и 800-900 °С (диффузный экзоэффект) с общим уменьшением массы образцов на 13 ± 2 % от количества загружаемого в реактор катализатора.

Несмотря на зауглероживание в ходе CO_2 риформинга метана полифазных образцов на основе Ni_3Al , не наблюдается снижения их каталитической активности, более того, происходит разработка катализаторов во времени.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (шифр гранта 2006-РИ-19.0/001/257, ГК № 02.442.11.7496)

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА СЖИГАНИЕМ

Бакланов А.В., Храмцова Е.Ю., Юрин В.П., Гринина Т.В.¹

ОАО «Пласткард», Волгоград

¹*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград*

E-mail: kk15@list.ru

Отработанные катализаторы (ОК) являются одним из основных твердых отходов органического и нефтехимического синтеза. Квалифицированная утилизация ОК необходима как для решения проблем экологии, так и для извлечения и повторного использования порой очень дорогостоящих компонентов, что существенно повышает экономические показатели производства.

Это в полной мере относится и к ОК гидрохлорирования ацетилена, представляющему собой активный уголь с остаточным содержанием сулемы (HgCl_2) до 6 %. Если учесть, что наряду с токсичной сулемой в ОК гидрохлорирования ацетилена содержится ~ 10 % адсорбированного хлористого водорода и для его хранения требуется специально оборудованное помещение, то его утилизация (обезвреживание или уничтожение) представляется жизненно необходимым.

Восстановление эксплуатационных характеристик катализатора гидрохлорирования ацетилена на основе регенерированного активного угля признано экономически нецелесообразным, т.к. в процессе эксплуатации катализатора из-за отложения смол изменяется структура пор и повторное нанесение сулемы на регенерированный тем или иным способом активный уголь не приводит к желаемому результату.

Так как складирование ОК гидрохлорирования ацетилена представляет значительную экологическую угрозу, а его транспортировка связана с определенными трудностями, на ОАО «Пласткард» разработан и реализован технологический процесс утилизации ртутьсодержащего ОК путем его сжигания с восстановлением сулемы и выделением ртути в виде металла.

Сжигание ОК осуществляется в герметичной печи шахтного типа с принудительной подачей воздуха. При сгорании углеродной основы с недостатком воздуха в продуктах сгорания увеличивается содержание оксида углерода, который при

СД-Ш-3

повышенной температуре восстанавливает сулему до металла. Для увеличения концентрации восстановителя воздух, подаваемый на сжигание, предварительно увлажняется. Пары воды, взаимодействуя с углеродом при повышенной температуре, дают дополнительное количество СО, а также водород, что способствует более полному восстановлению сулемы, увеличивая выход металлической ртути.

Учитывая высокую токсичность сулемы и паров ртути, при проектировании и эксплуатации установки утилизации ОК особое внимание уделялось вопросам герметизации всех технологических узлов и безопасности работы обслуживающего персонала.

Конструкция шахтной печи обеспечивает возможность порционной загрузки ОК посредством шлюзового питателя и выгрузку несгоревших остатков и золы, не нарушая герметичности реакционной зоны. Зола и несгоревшие остатки, составляющие ~ 2,5 % от массы перерабатываемого ОК, после выгрузки анализируются на остаточное содержание ртути и при соблюдении регламентируемых санитарных норм вывозятся на полигон захоронения твердых отходов.

Продукты сгорания с хлористым водородом и парами ртути поступают в систему воздушного, водяного и рассольного холодильников, установленных последовательно, где охлаждаются с конденсацией ртути. Металлическая ртуть заливается в герметично закрывающиеся контейнеры и отправляется потенциальному потребителю (на ртутный электролиз).

Далее продукты сгорания, освобожденные от основного количества ртути, поступают в систему из двух абсорберов барботажного типа, расположенных последовательно. В первом абсорбере при контакте с водой отмывается основное количество хлористого водорода, во втором, заполненном 3 %-ным раствором щелочи, идет дополнительная отмывка продуктов сгорания от кислотных примесей. После отмывки продукты сгорания направляются на адсорбционные фильтры, заполненные активным углем, для финишной санитарной очистки от возможных проскоков паров ртути и ртутьсодержащих соединений. Отработанный активный уголь из фильтров сжигается совместно с отработанным катализатором. Выходящие из фильтров продукты сгорания анализируются на присутствие ртути и при отрицательном анализе сбрасываются на «свечу».

Разработанная технология позволяет при полной утилизации токсичного твердого отхода извлекать ртуть с выходом более 99 %.

ПЕРЕРАБОТКА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ОТХОДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Баранова Л.А., Гликина И.М., Гликин М.А., Мамедов Б.Б.

Технологический институт Восточнoукраинского Национального университета

им. В. Даля, Северодонецк

E-mail: liabar@rambler.ru

Процесс окисдегидрохлорирования (ОДГХ) по технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое (AnCVB) [1] предлагается как способ утилизации отходов хлорорганических производств либо их обезвреживания. Базовые положения AnCVB – применение аэрозоля каталитически активных частиц размером 8–100 нм без носителя и их постоянная механохимактивация *in situ*. Это приводит к синтезу наночастиц, постоянному обновлению и активации их поверхности. Скорость реакции в расчете на массу катализатора в 10^4 – 10^6 раз превышает достигнутую в традиционном катализе на носителях. Количество потребляемого катализатора снижается до 1–10 г/м³_{р.об.} Производительность единицы объема реактора растет в 3–10 раз [2]. В качестве катализаторов можно применять нетоксичные легкодоступные вещества, с решением проблемы термостойкости и прочности катализатора.

В работе изучали процесс ОДГХ хлорбензола и 1,2-дихлорэтана. Исследования проводились в лабораторном реакторе, близком по режиму работы к идеальному смешению и снабженном электромагнитным виброустройством. Каталитическая система состоит из стеклянных шариков и мелкодисперсного порошка оксида железа (III). Температура 600 °С. AnCVB имеет новые специфические управляющие параметры [2] такие как концентрация катализатора, частота и амплитуда колебаний, диаметр инертных частиц, количество инертного материала. Изучалось влияние частоты колебаний каталитической системы на скорость ОДГХ. (рис.)

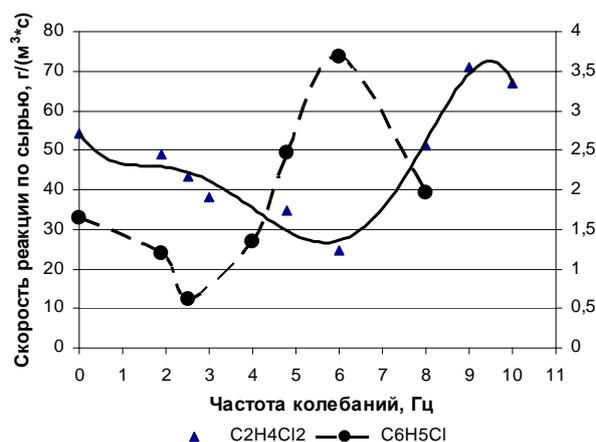


Рис. Зависимость скорости процесса ОДГХ от частоты колебаний каталитической системы (t=600 °С: C_{кат}=2,4 г/м³_{р.о.}; α=1,02)

СД-III-4

Найдены оптимальные значения частоты колебаний каталитической системы. Необходимо отметить, что скорость реакции при оптимальной частоте колебаний в расчете на 1 м³ реактора в условиях эксперимента примерно в 2 раза выше, чем в стационарном слое, т.е. объем реактора можно уменьшить в 2 раза. И это не предел. При этом концентрация катализатора 2,4 г/м³ реактора.

Также экспериментально показана возможность связывания хлора в нетоксичные твердые соединения. Для этого одновременно с сырьём и воздухом в реактор подавался водный раствор щелочного реагента (K₂CO₃) или же загружался твердый щелочной реагент (CaCO₃). Показано, что при этом в реакционной зоне происходит связывание хлора в хлориды калия или кальция, которые, имея температуру плавления выше рабочей температуры, выгружались из реактора после проведения процесса в твердом состоянии. Отсутствие/наличие в продуктах хлористого водорода и хлора контролировалось по окрашиванию индикаторов в поглотительных растворах. Поскольку использовался непроточный реактор с металловолоконным фильтром, то через некоторое время образующиеся твердые хлориды накапливались в реакторе и препятствовали дальнейшему ведению процесса. Для непрерывного ведения процесса обезвреживания хлорорганических соединений по этой технологии необходимо организовать проточную схему с системой улавливания твердой фазы и отделения катализатора от твердых продуктов реакции.

Таким образом, процесс ОДГХ по технологии аэрозольного нанокатализа возможно эффективно применять для утилизации хлорорганических соединений разного строения с отсутствием в продуктах реакции молекулярного хлора, а также для их обезвреживания. Результаты работы использовались на ОАО «Саянскхимпласт» (г. Саянск, РФ) при эксплуатации опытной установки.

Литература:

1. Гликин М.А. Аэрозольный катализ. – Теоретические основы химической технологии, 1996, т. 30, № 4. – с. 430-434.
2. Гликина И.М. Основи технології аерозольної нанокаталітичної переробки органічних сполук у віброзрідженому шарі. /Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Львів, 2005. – 24 с.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ
КАТАЛИЗАТОРА ИК-ГО-1**

Будукова С.В., Климов О.В., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.

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

E-mail: xbox85@mail.ru

С 2010 г. в России вводятся нормы Евро-4 на моторные топлива, в соответствии с которыми, остаточное содержание серы в дизельных топливах не должно превышать 50 ppm [1]. Производство дизельных топлив такого качества возможно только с использованием катализаторов гидроочистки последнего поколения, к которым можно отнести ИК-ГО-1 [2], с 2007 г. производящийся ЗАО «Промышленные катализаторы» по лицензии ИК им. Г.К. Борескова СО РАН. Эксплуатация этого катализатора начата в ноябре 2007 г. на ЗАО «Саратовский НПЗ».

Как правило, через 2-4 года работы катализаторы гидроочистки дезактивируются и нуждаются в регенерации. В настоящее время в научной литературе практически нет информации о проводящихся работах по регенерации катализаторов гидроочистки последнего поколения, более того, существует большая проблема с наличием реальных дезактивированных катализаторов – зарубежные производители катализаторов не предоставляют их для исследования, а первая партия дезактивированного ИК-ГО-1 появится не раньше конца 2010 г. Очевидно, обозначенная проблема достаточно распространена, поскольку в литературе часто приводится описание методик модельной дезактивации катализаторов гидроочистки, основанных на обработке катализаторов различными реагентами [3]. Считается, что дезактивация катализаторов гидроочистки дизельного топлива обусловлена двумя основными причинами: образованием на поверхности различных углеродистых отложений и «перевосстановлением» поверхностных сульфидных соединений. Большинство известных в настоящее время методик регенерации, разработанных для катализаторов предыдущих поколений, основано на окислительном удалении углеродистых отложений из состава катализаторов [4]. При этом, под влиянием высоких температур неизбежно происходит спекание катализатора, приводящее к изменению его текстуры и, как следствие, к невозможности полной регенерации каталитических свойств.

СД-III-5

В соответствии с вышесказанным, целью настоящей работы является разработка методики быстрой дезактивации катализатора ИК-ГО-1 модельными смесями ненасыщенных и серосодержащих органических соединений, а также определение условий окислительной регенерации дезактивированных образцов, приводящих к минимальным изменениям текстуры по сравнению со свежим образцом.

Катализатор предварительно сульфидировали либо в газовой фазе смесью H_2S и H_2 , либо раствором диметилдисульфида в прямогонной дизельной фракции. Модельные дезактивирующие смеси готовили из бутадиена (изопрена), тиофена, н-парафинов и нафтенов в различных соотношениях. Катализаторы регенерировали азотовоздушной смесью различного состава при различных температурах и расходах. Свежий, дезактивированные и регенерированные катализаторы тестировали в гидроочистке прямогонного дизельного топлива, содержащего 1,05 % серы при следующих условиях: температура 320 и 340°C, давление 3,5 МПа, расход ДТ – 2 ч⁻¹, отношение $H_2/ДТ=200$ и 300 nm^3/m^3 . Содержание С, S и Н в катализаторах определяли на приборе Elementar Vario EL III CHNS.

Изучено влияние состава смеси и условий дезактивации (температуры, давления, расхода, продолжительности) на содержание углерода, серы и водорода в полученных образцах и их каталитические свойства. Изучено влияние условий окислительной дезактивации на остаточное содержание С и S в катализаторе, величину удельной поверхности, объем пор, их распределение по размерам, каталитические свойства. Показано, что обработка катализатора дезактивирующими смесями приводит к сильному падению каталитических свойств вследствие образования углеродистых отложений различного состава. В результате окислительной регенерации получены образцы, мало отличающиеся от свежего по текстурным характеристикам, однако заметно уступающие ему по каталитической активности.

Литература:

1. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А. и др.// Нефтехимия. 2007. №4. С.252.
2. Носков А.С., Бухтиярова Г.А., Иванова А.С. и др.// Сборник трудов 7 Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 10-12.04.2007. С.Петербург 2007. С. 245-248.
3. Massoth F.E. // Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, V. 111, P.275-282.
4. Arteaga A., Fierro J.L.G., Grange P. and Delmon B. // Applied Catalysis, 1987, V. 34, P. 89-107.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ Zr-Mo-СОДЕРЖАЩЕГО ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Восмерикова Л.Н., Зайковский В.И.¹, Восмериков А.В., Барбашин Я.Е.

Институт химии нефти СО РАН, Томск

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

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Одной из основных задач при разработке технологии одностадийной каталитической переработки природного газа в жидкие продукты является получение активного катализатора с высоким сроком службы. Катализаторы нового поколения на основе цеолитов семейства пентасил имеют хорошую перспективу применения в этом процессе. Основной сдерживающей причиной их промышленного использования является быстрая потеря активности в ходе реакции из-за интенсивного образования коксовых отложений на поверхности цеолитов. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности цеолита, содержащего нанопорошки (НП) Mo и Zr, в процессе конверсии природного газа.

Катализаторы готовили сухим смешением НП Mo и Zr с цеолитом ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) и последующим прокаливанием образцов при 550°C в течение 5 ч. Концентрация Mo в цеолите составляла 4,0 % мас., а концентрация Zr варьировалась от 0,25 до 1,0 % мас. Зауглероживание катализаторов проводили в реакторе проточного типа при температуре $600\text{--}750^\circ\text{C}$, объемной скорости 1000 ч^{-1} и атмосферном давлении. Поверхность катализаторов и природу продуктов уплотнения изучали методами ПЭМВР, EDX и ДТА.

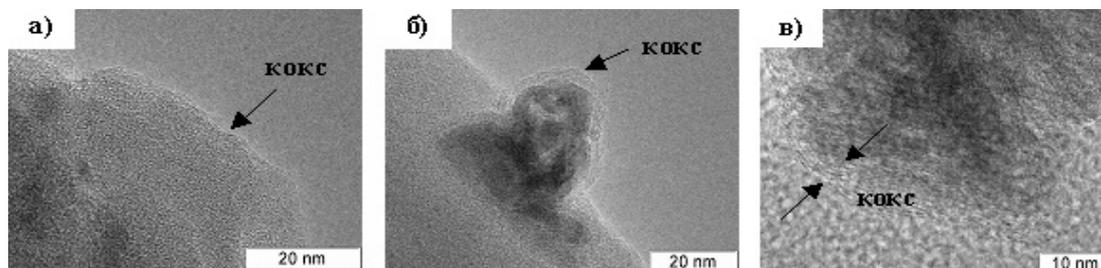


Рисунок. Микроснимки зауглероженной поверхности цеолита (а), частицы карбида Mo на его поверхности (б) и смешанного карбида Mo-Zr (в) после 420 мин реакции.

На приведенных микроснимках катализатора 0,5 % Zr-4,0 % Mo/ZSM-5 видно, что поверхность частиц карбидов Mo и Mo-Zr покрыта плотным слоем кокса толщиной 3-5 нм, который имеет графитоподобную структуру. На внешней поверхности цеолита также присутствуют графитоподобные отложения, но толщина углеродного слоя значительно меньше, чем на карбидах металлов, и составляет 1-2 нм.

**МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ
СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ КПС-1 С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ**

Долинский С.Э., Лицинер И.И., Малова О.В.

Институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: lii@energосyntop.com

Возрождение в последние годы интереса к переработке метанола в высокооктановые моторные топлива (автобензины) вызвано появлением новых эффективных технологий переработки природного газа, биогаза и другого сырья в метанол или диметиловый эфир.

Успешность осуществления превращения метанола (диметилового эфира) в высокооктановые компоненты бензина определяется свойствами гетерогенного катализатора. Для этого процесса ЗАО «Нижегородские сорбенты» совместно с ЗАО «Новые каталитические технологии» удалось создать промышленный катализатор КПС-1, не уступающий зарубежным аналогам по селективности, времени жизни, стоимости, высокой механической прочности и другим параметрам.

Практически все процессы с гетерогенными катализаторами включают стадию регенерации вследствие дезактивации из-за отложения на активных центрах катализатора продуктов уплотнения («кокса»). Условия регенерации катализатора влияют на подбор конструкционных материалов, себестоимость продукции, поэтому важно добиться снижения температуры и продолжительности окислительной регенерации.

Добавки металлов платиновой группы известны как оптимальные промоторы горения «кокса». Однако в технологии катализаторов крекинга применяют более доступные промоторы горения – оксиды Cr, Co, Cu и Mn. В литературе отсутствуют сведения о таких промоторах, применяемых в катализаторах конверсии метанола. Настоящее исследование – попытка использовать опыт снижения температуры регенерации, известный для катализаторов крекинга, для катализатора КПС-1.

В работе использован синтетический высококремнистый цеолит «Нижегородских сорбентов». Приготовлены 4 образца с разной последовательностью введения активных ингредиентов (Таблица 1). Добавки вводили либо в цеолит, содержащий оксиды цинка и РЗЭ (образец 1), либо в формульную катализаторную массу цеолит + связующее (так называемый «замес», образец 2), или наносили на готовый катализатор, не содержащий добавок (образец 3).

Таблица 1. Состав катализаторов КПС-1 до и после модификации.

Компоненты катализатора	О Б Р А З Е Ц, масс. %			
	0	1	2	3
1. ВК - цеолит	70,00	67,76	67,76	67,76
2. Оксид алюминия	30,00	30,00	29,04	29,04
3. Оксиды РЗЭ	-	1,40	2,00	2,00
4. Оксид цинка	-	0,70	1,00	1,00
5. Эквимольная смесь СоО (II) и Cu(Cr ₂ O ₇)	-	0,14	0,20	0,20

Катализаторы закоксовывали по специальной методике, обеспечивающей при повторном воспроизведении разброс в количестве отложенного «кокса» не превышающий 3 отн. % и проводили их термогравиметрический анализ (ТГА) на дериватографе Q-1500.

Ход кривой ДТА для всех образцов отражает наличие 2 стадий термоокисления «кокса» (экзотермические максимумы 1 и 2 на ДТА). При дальнейшем повышении температуры 2-ой максимум переходит в протяженный по времени 3-ий участок горения «кокса» с изменением цвета образца с темно-коричневого до глубокого черного (соответствует превращению «рыхлого кокса» в чрезвычайно медленно удаляемый «графитоподобный»). «Кокс» образуется на поверхности цеолита и частиц связующего. Когда промотеры располагаются на поверхности кристаллитов (об. 1), их эффективность невелика - горение «кокса» об. 0 и 1 практически одинаково. Когда же промотеры в грануле распределяются равномерно, их эффективность растет. Вывод подтверждают результаты об. 2 и 3, для которых температура, при которой скорость горения достигает максимума, снижена, а также сокращен (об. 2) или полностью отсутствует 3-ий участок горения (об. 3). Количество «кокса» на этих образцах снижено на 10-12 отн. %.

Однако испытания катализаторов выявили недостатки, зачеркивающие преимущества модифицированных образцов перед стандартным КПС-1. Все они проявляют низкую селективность по жидким углеводородам, вследствие значительного образования углеводородов C₁-C₄ и дурола (до 10 масс. %). Кроме того, об. 2 и 3 теряли до 50 % модификаторов, вымывавшихся реакционной водой за 200-300 ч конверсии метанола, что вдвое короче межрегенерационного пробега стандартного КПС-1. Таким образом, хотя малое количество (0,2 масс. %) промотеров уменьшает количество отложений и время регенерации, их наличие приводит к ухудшению параметров КПС-1.

Негативные результаты исследования говорят о целесообразности введения в состав КПС-1 платиновых металлов, как промотеров выгорания «кокса», и необходимости распределения их по всему объему гранул катализатора.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОКСИДНОГО ЖЕЛЕЗО-ЦЕРИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Захарченко Н.И.

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков, Украина

E-mail: zakharni@mail.ru

Оксидные железо-цериевые катализаторы характеризуются высокой активностью и селективностью по оксиду азота (II) в процессе высокотемпературного окисления аммиака [1]. Показано, что катализаторы в процессе работы под влиянием реакционной среды подвергаются дезактивации со снижением селективности по NO и падением предельной напряженности по аммиаку. Интенсивность дезактивации возрастает с увеличением температуры процесса. Например, для катализатора оптимального состава с содержанием CeO_2 0,8 % масс. снижение селективности составило 2,1 % за 170 часов работы при 1273 К.

Методами РФЭС, электронной микроскопии и ИКС установлено, что поверхностные слои катализатора испытывают структурно-фазовые превращения с образованием кластеров с уменьшенным содержанием кислорода и с локальными фазовыми изменениями с появлением новой низкоселективной фазы-магнетита. Причем, магнетит и диоксид церия находятся в виде смеси отдельных фаз. Наблюдаются процессы рекристаллизации и снижения удельной поверхности катализатора. Рассмотрена динамика структурно-фазовых превращений поверхности и объема катализатора со временем работы при повышенных температурах. Показано влияние дефектов структуры, в частности анионных кислородных вакансий, на структурно-фазовые превращения катализатора.

Методами масс-спектрометрии, программированной термодесорбции и ИКС исследовано взаимодействие катализатора с компонентами реакционной смеси. Предложен механизм окисления аммиака [2], включающий диссоциативную адсорбцию кислорода и превращение аммиака на поверхности в $\text{N}_{\text{адс}}$. Рекомбинация двух $\text{N}_{\text{адс}}$ приводит к образованию N_2 , а взаимодействие $\text{N}_{\text{адс}}$ с $\text{O}_{\text{адс}}$ – к получению и десорбции NO. Механизм реакции объясняет корреляцию селективности катализатора с энергией связи адсорбированного кислорода, со структурно-фазовыми изменениями контакта. Рассмотрены рекомендации по стабилизации химического и фазового состава катализатора, структурных и каталитических свойств [1].

Литература:

1. Zakharchenko N. Functional Materials. 2002. V. 9, No 2. P. 255-303.
2. Захарченко Н.И. Вопросы химии и химической технологии. 2004. № 4. С. 67-71

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Илолов А.М., Талышинский Р.М., Третьяков В.Ф.

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

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

При дезактивации катализаторов наблюдается заметное снижение активности в течение относительно короткого времени, именуемого циклом реакции. В ходе этого цикла в процессе регенерации активность возвращается к первоначальному значению. При старении, которое происходит в течение астрономического времени, активность катализатора снижается чрезвычайно медленно, так что в ходе реакционного цикла его влиянием можно пренебречь. Известные модели учитывают функцию дезактивации в полуэмпирической форме без детального обоснования. Учёт старения позволяет изыскать пути плавного изменения режимных параметров в течение длительного времени для поддержания заданной производительности и выхода целевых продуктов.

Проанализируем динамику процесса с учетом дезактивации, исходя из формы кинетического описания реакции в стационарных условиях. Рассмотрим такую возможность на примере простейших случаев кинетики нулевого и первого порядков.

Уравнение нулевого порядка.

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^0$$

Вторая производная концентрации имеет физический смысл торможения реакции, что математически выражается второй производной концентрации по времени:

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = \frac{dk}{d\tau},$$

т.е. функция дезактивации сводится к скорости уменьшения константы скорости определяющей стадии гетерогенного процесса.

Уравнение первого порядка.

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc,$$

Вторая производная концентрации в этом случае равна

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = c \frac{dk}{d\tau} + k \frac{dc}{d\tau}.$$

Подставив вместо $dc/d\tau$ его значение $(-kc)$, получим

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = c \left(\frac{dk}{d\tau} - k^2 \right) \quad -\frac{d^2c}{d\tau^2} = \frac{dk}{d\tau} - k^2 c$$

СД-III-9

Скорость дезактивации является здесь уже функцией двух переменных:

$$-\frac{d^2c}{d\tau^2} = f(c, k)$$

Т.е. замедление реакции в общем случае, по мере расходования во времени субстрата, происходит за счет изменения концентрации и константы скорости. Из приведенного анализа видно, что составляющая, учитывающая дезактивацию, всегда содержит $dk/d\tau$. Т.о., независимо от формы кинетического уравнения, функция дезактивации сводится к изменению во времени константы скорости определяющей стадии маршрута.

Продифференцировав $k = k_0 e^{\frac{E}{RT}}$ по времени, получим уравнение

$$\frac{dk}{d\tau} = \frac{dk_0}{d\tau} e^{\frac{E}{RT}} + \frac{de^{\frac{E}{RT}}}{d\tau} k_0,$$

численный анализ которого позволяет в первом приближении исключить первое слагаемое, т.к. оно, как минимум, на три порядка ниже второго, изменяющегося по экспоненциальному закону

$$\frac{dk}{d\tau} = k_0 \frac{de^{\frac{E}{RT}}}{d\tau},$$

откуда текущее значение константы

$$k = k_0 \int_0^{\tau} \frac{de^{\frac{E}{RT}}}{d\tau} d\tau.$$

То есть, можно использовать текущее значение энергии активации в уравнении Аррениуса:

$$E = \int_0^{\tau} \frac{dE}{d\tau} d\tau$$

В работе [1], в частности, показана возможность учёта старения контакта при длительной эксплуатации, которая подтверждена испытаниями в заводских условиях в соответствии с изобретением [2] в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен на катализаторе ИМ-2204.

Литература:

1. М.Л. Талышинская, Т.Н. Шахтактинский, А.М. Гусейнова, Ж.И. Кашкай, А.М. Алиев. // Математическое моделирование и интенсификация процессов, протекающих в неподвижном слое катализатора с изменяющейся активностью. – Теоретические основы хим. технологии, 1988, т. 22, № 2, С. 282 – 284.
2. М.Л. Талышинская, Т.Н. Шахтактинский и др. А.С. СССР 989837, 1982.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЕМЗОСЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**Козаков В.В., Роменский А.В., Созонтов В.И.***ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", Северодонецк, Украина**E-mail: kazakov@azot.lg.ua*

Проблема регенерации пемзосеребряных катализаторов (КСП), используемых в процессе окислительной конверсии метанола в формальдегид, является одной из актуальных проблем химической промышленности.

В настоящее время существуют следующие технологии регенерации указанных катализаторов:

1 – Прокаливание в воздухе при 923 К в течение пяти часов с последующим отмыванием привнесенных примесей соляной кислотой (массовая доля нанесенного серебра 40 %);

2 – Прокаливание в потоке азото-воздушной смеси при 923 К в течение восьми часов с последующей отмывкой соляной кислотой (массовая доля нанесенного серебра 40 %);

3 – Прокаливание в присутствии нитрата калия при 923 К в течение одного часа с последующей отмывкой привнесенных примесей раствором хлорида аммония (массовая доля нанесенного серебра 16 %);

4 – Прокаливание в присутствии нитрата калия при 923 К в течение одного часа, отмывка привнесенных примесей раствором хлорида аммония с последующим перенанесением серебра путем извлечения отработанного серебра азотной кислотой и восстановлением образовавшегося нитрата серебра карбамидом (массовая доля нанесенного серебра 16 %).

Исследование технологических параметров образцов отрегенированных различными способами катализатора КСП после производственного пробега (4 месяца) показали, что наилучшие остаточные показатели имеют образцы катализатора, отрегенированного по способу 4. Образцы катализаторов, отрегенированных по способам 1, 2, и 3 имеют значительно более низкую каталитическую активность, чем промышленный катализатор, что указывает на необходимость проведения не только удаления углерода и привнесенных примесей, но и перенанесения отработанного серебра. При этом восстановление нитрата серебра целесообразно проводить химически, т.е. при более низких температурах, так как он меньше подвержен процессам дезактивации, чем восстановленный термически.

СД-III-10

С целью выявления причин, способствующих ухудшению технологических показателей катализаторов в процессе промышленной эксплуатации, проведены исследования физико-химических свойств отработанных после регенерации образцов катализаторов КСП. Масс-спектрометрически было установлено, что большая степень закоксовывания катализаторов, отрегенированных по способам 1, 2, обусловлена неполным выжиганием из них углерода, которое способствует ускорению процесса углеотложения. Вторым важным моментом, способствующим углеотложению, является большая дезактивация катализаторов за счет дальнейшего процесса спекания нанесенного серебра, что, с одной стороны, ведет к еще большей агломерации серебра и увеличению поверхности пемзы, непокрытой серебром, а с другой стороны, изменению параметров кристаллической решетки серебра в направлении, затрудняющем обмен электронами между серебром и реагентами. Данные предложения были подтверждены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для определения вклада процессов зауглероживания и спекания катализатора в его дезактивацию была найдена математическая модель. Анализ проведенных расчетов показал, что за полный технологический пробег (2880 часов) малоконцентрированного катализатора в результате его дезактивации из процесса было выключено 8,36 % от массы катализатора. При этом: за счет зауглероживания дезактивировано 5,15 %, а за счет спекания – 3,21 % от общей массы катализатора.

Учитывая, что существующие термохимические способы регенерации носят многостадийный характер и требуют значительных энергозатрат, на ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", был разработан и запатентован способ ультразвуковой (УЗ) регенерации катализаторов КСП, обеспечивающий продолжение срока его эксплуатации в три раза. Предложенный способ позволяет практически полностью восстановить активность и селективность отработанного катализатора до уровня свежего. При этом значительно экономится носитель за счет его повторного использования, и серебра, потери которого при УЗ-регенерации катализатора составляют около 1 %, а при аффинаже – 3 %.

УЗ-регенерации было подвергнуто 30 партий отработанного катализатора (1,8 т). Промышленные испытания показали, что в течение всего пробега технологический режим работы агрегатов был стабильным. Выход формальдегида на пропущенный и прореагированный метанол составлял 73,0–76,0 % и 83,5–86,0 % соответственно.

Литература:

1. Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И., Кунченко А.П., Волохов И.В., Лобойко А.Я. Ультразвук в гетерогенном катализе. – Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2006. – 271 с.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА РПК-1

Казаков В.В., Роменский А.В., Созонтов В.И.

ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", Северодонецк, Украина

E-mail: kazakov@azot.lg.ua

В процессе работы рутениево-палладиевого катализатора РПК-1, используемого для очистки хвостовых газов от NO_x в производстве азотной кислоты, на его поверхности происходит отложение микрочастиц соединений железа и серы, которые блокируют активные центры и тем самым уменьшают его активность и селективность, что в конечном итоге приводит к снижению степени очистки. Регенерацию отравленных катализаторов обычно ведут химическими методами. Однако катализатор разложения оксида азота отравляется настолько, что химическим путем восстановить его активность не удается. Это связано с тем, что при воздействии различных регенерирующих реагентов (кислоты, щелочи и др.) одновременно с удалением ядов с поверхности отработанного катализатора происходит разрушение его исходной структуры.

Исследования процесса ультразвуковой (УЗ) регенерации катализатора РПК-1 показали, что при обработке данного контакта ультразвуком в водной среде происходит удаление микрочастиц соединений железа и серы, которое подтверждено анализами по пористости изученных образцов.

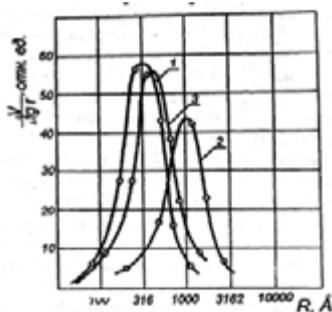


Рис. 1. Порограммы катализатора РПК-1: 1 - свежего; 2 - отработанного; 3 - регенерированного в УЗ-поле

Посредством расчета критерия эрозионной активности единичной кавитационной каверны (К) установлены закономерности влияния свойств жидкости и параметров ультразвука в ряде эрозионной активности и, следовательно, выделены доминирующие характеристики УЗ излучения и свойств регенерирующей жидкости. Оптимальными

СД-III-11

параметрами УЗ-регенерации катализатора являются: $f = 21$ кГц, $J = 80$ кВт/м², $\tau = 180$ с, $T = 293$ К, среда – Н₂О, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Теоретические и экспериментальные исследования механизма УЗ-регенерации катализатора позволяют сделать вывод о том, что эффективность регенерации тесно связана с кавитационным и ионизационным эффектами, возникающими в жидкости, и в целом может быть представлена двумя основными стадиями. На первой стадии регенерации происходит аномально глубокое проникновение жидкости в поры отработанного катализатора. При этом слабо связанные с поверхностью катализатора тонкодисперсные частицы соединений железа и серы, размеры которых сравнимы с радиусом действия ударной кавитационной волны, перемещаясь под действием акустических течений вымываются из пор катализатора. Вторая стадия связана с образованием активных радикалов в жидкости под воздействием кавитационной ионизации, которые разрывают химические связи углеродной пленки с активными центрами катализатора.

На основании изученного механизма УЗ-регенерации катализатора РПК-1 и определенных оптимальных технологических параметров регенерации на ЗАО "Северодонецкое объединение Азот" была наработана промышленная партия (3,4т) данного контакта для процесса каталитической очистки диоксида углерода от горючих компонентов (СН₄, СО, Н₂) в производстве карбамида. Анализ регенерированного катализатора показал, что в нем значительно снижается содержание соединений железа и серы, существенно увеличивается его удельная поверхность, прочность и активность.

Проведенные испытания в реакторе каталитической очистки одного из агрегатов производства карбамида в течение 24-х месяцев при температуре 215-235 °С показали высокие эксплуатационные характеристики регенерированного в УЗ-поле катализатора. При подаче в реактор диоксида углерода, содержащего 0,63-0,78 % горючих компонентов, катализатор в течение всего времени пробега обеспечивал очистку от СН₄, СО, Н₂ до 0,0185 % при регламентированной норме, равной не более 0,05 %. Из полученных данных видно, что степень очистки диоксида углерода от горючих компонентов увеличилась от 92,0–93,6 % до 97,1–97,6 %.

Экономический эффект от внедрения регенерированного в УЗ-поле катализатора РПК-1 составил 148550 грн/год.

Литература:

1. Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И., Кунченко А.П., Волохов И.В., Лобойко А.Я. Ультразвук в гетерогенном катализе. – Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2006. – 271 с

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЧАСТИЦ Ni
В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА
АКТИВИРОВАННУЮ ГЛИНУ**

Корнаухова Н.А., Закарина Н.А.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
E-mail: nataliakorn77@rambler.ru, nelly_zakarina@rambler.ru*

Модифицированные Ni-катализаторы применяются в различных процессах в нефтеперерабатывающей промышленности, они активны в гидрировании ароматических соединений, олефинов, циклоолефинов, кислородсодержащих соединений, а также в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и изомеризации n-алканов. В связи с этим целью исследований было определение влияния термообработки и введения гетерополикислот (ГПК) в состав Ni-катализаторов на дисперсность частиц, состояние металлического компонента и степень взаимодействия компонентов между собой. Условия испытания катализаторов (5 см^3) в проточном реакторе: $p=1 \text{ атм}$; $T=250-400 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}=3,5$; $W_{\text{H-C}_6\text{H}_{14}}=0,82 \text{ час}^{-1}$. Исследование проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с микродифракцией. В качестве носителя использовали активированную глину слюдяного типа Нарынкольского месторождения (НК). Удельная поверхность $\text{Ni/ZSM-5/НК} = 52,6 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{max}} = 0,43 \text{ см}^3/\text{г}$.

Степень превращения n-гексана на Ni/ZSM-5/НК-катализаторе растет с повышением температуры и достигает 65,8 % и 74,3 % при 350° и 400° . При исследовании образца данного состава на электронном микроскопе обнаружены дисперсные частицы размером $\sim 30 \text{ \AA}$ как в виде небольших рыхлых агрегатов округлой формы, так и в виде скопления частиц, которые могут быть отнесены к Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481). Исследование отработанного образца в интервале температур $250-400^\circ$ и атмосферном давлении показывает, что размер частиц Ni_2O_3 не изменяется, но оксид никеля обнаружен в виде крупных агрегатов с дисперсными частицами по краю и в виде обширных скоплений.

После испытаний Ni/ZSM-5/НК-катализатора в реакции гидроконверсии n-гексана в течение 20 часов при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ было показано, что за 14-15 часов работы

СД-III-12

изомеризирующая активность катализатора снижается в два раза и начинают превалировать процессы гидрокрекинга. Электронномикроскопически было установлено, что после длительных испытаний образца дисперсность частиц Ni_2O_3 не изменяется, но происходит их агрегация в виде плотных, обширных образований. Кроме того, в этом образце обнаружены крупные, полупрозрачные частицы графита пластинчатого типа, которые, вероятно и отвечают за снижение активности катализатора. Посредством регенерации в токе воздуха при 500°C была восстановлена исходная дисперсность Ni_2O_3 ($25\text{-}30\text{\AA}$), с их равномерным распределением по поверхности и удалены углеродные отложения

При повышении температуры предварительной обработки в воздухе до 600°C с последующим восстановлением при 450°C размер частиц NiO уменьшается до 20\AA и появляются признаки огранки, а также образуются агрегаты из крупных полупрозрачных частиц Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481). На образцах, прокаленных при 700° и восстановленных при 450°C , обнаружены частицы размером $\sim 50\text{\AA}$, соответствующие NiO .

Введение ГПК в состав $\text{Ni}+\text{ZSM-5}$ -катализаторов повышает конверсию н-гексана на 18-20 % во всем изученном интервале температур. Электронномикроскопическим методом было показано, что внесение SiMo_{12} - ГПК при стандартной предварительной обработке в воздухе приводит к разложению ГПК ($T_{\text{разл}} = 350^\circ$) и взаимодействию никеля с оксидами молибдена. Наряду с агрегатами из частиц Ni_2O_3 размером $100\text{-}200\text{\AA}$, были идентифицированы молибдат никеля – NiMoO_4 (JCPDS, 33-948), в виде дисперсных частиц размером 30\AA , оксиды молибдена различного состава Mo_8O_{23} , MoO_3 (JCPDS, 5-339) (JCPDS, 21-569) и интерметаллид Ni_3Mo (JCPDS, 17-572).

Восстановление исследуемого образца при 450° приводит к диспергированию Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481) до 50\AA , NiMoO_4 образует округлые агрегаты с уплотнениями, размером $50\text{-}100\text{\AA}$ и появляется оксид молибдена Mo_9O_{26} (JCPDS, 12-733), частицы размером более 200\AA . Повышение температуры восстановления до 650° приводит к уменьшению частиц Ni_2O_3 до $30\text{-}50\text{\AA}$ и появлению восстановленного никеля – HNi_2 (JCPDS, 33-606) с размером частиц $\sim 50\text{\AA}$. Близкая картина наблюдается и при модифицировании PW_{12} -ГПК.

Таким образом, термическая обработка в воздухе и водороде $\text{Ni}/\text{ZSM-5}/\text{HK}$ -катализаторов способствует увеличению дисперсности никеля в оксидных формах, а модифицирование ГПК приводит к взаимодействию компонентов катализатора между собой и появлению восстановленных форм никеля.

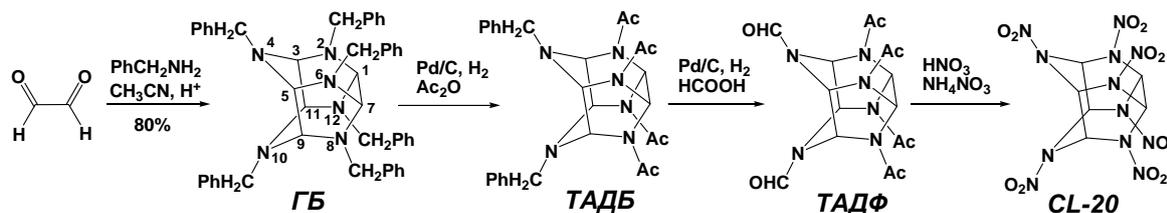
**ИЗУЧЕНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА 4,10-ДИФОРМИЛ-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-
ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА**

Коскин А.П., Симакова И.Л.

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

E-mail: ktony@ngs.ru

В области химии высокоэнергетичных материалов огромное внимание уделяется изучению свойств и поиску эффективных методов синтеза каркасного полинитрамина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20). Исследование взрывчатых и детонационных свойств CL-20 и составов на его основе показало, что на сегодняшний день это соединение является наиболее мощным стабильным взрывчатым веществом. Однако его широкое применение сдерживается из-за отсутствия экономически приемлемого промышленного метода синтеза.



Наиболее известный метод синтеза CL-20 включает стадию образования 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАДФ) – ключевого предшественника каркасного полинитрамина. Основная проблема в практической реализации этой стадии заключается в необратимой дезактивации катализатора реакции (Pd/C), что существенно повышает стоимость целевого продукта [1].

В ходе представленной работы изучено влияние метода приготовления образцов Pd/C и природы используемого углеродного носителя на активность катализаторов в реакции ГБ-ТАДБ-ТАДФ и их устойчивость к процессу дезактивации. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии проведено сравнительное исследование свежеприготовленных и отработанных катализаторов Pd/C . В результате работы показано, что основными причинами дезактивации является блокирование активных центров катализатора азотсодержащими продуктами побочных реакций раскрытия каркасной структуры ГБ, а также агломерация частиц палладия на поверхности углеродного носителя.

Литература:

1. А.П.Коскин, И.Л.Симакова, В.Н.Пармон // React. Kinet. and Cat. Lett., Vol. 92, No. 2, 293-302 (2007).

ДЕЗАКТИВАЦИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКЕ И ОЧИСТКЕ ГАЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Кулешова Т.А., Павленко Д.П.¹, Павленко П.П.¹

ООО «ВНИИГАЗ», Московская обл.

¹*ООО «Газпром-Трансгаз-Кубань», Краснодар*

E-mail: T_Kuleshova@vniigaz.gazprom.ru

Перспектива использования адсорбционных технологий осушки и очистки газа в газовой промышленности возрастают. Сегодня имеются промышленные установки на Надым-Газпром и установки подготовки газа «Голубой поток». В ближайшие годы будут построены адсорбционные установки «Северо-Европейский газопровод», «Южный поток» и т.д. Основное требование к природному газу после этих установок: низкое содержание углеводородов (температура точки росы_{C6+} < -15 °С) и воды (ТТР_{H2O} < -20 °С). Опыт эксплуатации силикагелей фирмы BASF (Тр-Н, Тр-WS) показали, что они имеют хорошую поглощающую способность по воде и углеводородам (Табл. 1). Динамическая емкость силикагеля по углеводородам через 3 года эксплуатации в промышленных условиях составляет 40 %.

Таблица 1.

Марка силикагеля	Наименование параметра	Ед. измерения	Тех. требования	1999 г	2002 г	2006 г	2007 г
Тр-Н	Динамическая адсорбционная емкость по парам: - по воде - по гептану (до ТТР-60 при 1 ат.)	% масс	8	8,8	8,5	8,6	8,6
			7,3	7,2	7,5	7,5	7,4
Тр-WS	Динамическая адсорбционная емкость по парам: - по воде - по гептану (до ТТР-60 при 1 ат.)	% масс	8	8,4	8,5	8,6	8,2
			7,1	7,5	7,6	7,3	7,2

В ходе эксплуатации свойства и характеристики силикагелей резко изменяются. Нами установлено, что в процессе осушки происходит изменение физико-химических характеристик (рис. 1 и 2).

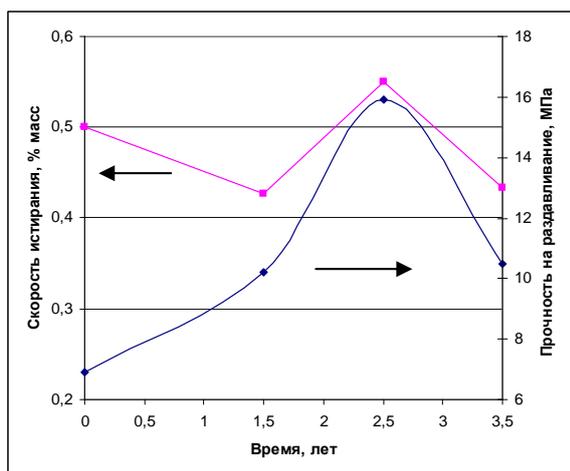


Рисунок 1.

Зависимость прочности на раздавливание и истирание от времени эксплуатации.

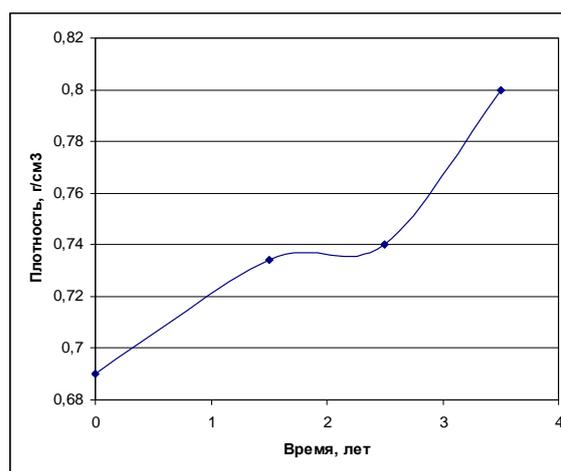


Рисунок 2.

Зависимость насыпного веса образцов силикагеля от времени работы.

Другими словами происходит сжатие гранул силикагеля, накопление дефектов и разрушение гранул, которое носит специфический характер. Большинство гранул распадается на сегменты размером 0,2-0,5 мм, которые накапливаются в адсорбере и приводят к перепаду давления и уменьшению динамической емкости по углеводородам.

Таким образом, разрушение силикагеля происходит не через истирание, а путем внутреннего сжатия гранул, приводящего к их разрушению.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ И
АМИНОХЛОРБЕНЗОЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СКЕЛЕТНОГО
НИКЕЛЯ В ХОДЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Улитин М.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: physchem@isuct.ru

Разнообразное практическое применение замещенных аминохлорбензолов в производстве сшивающих агентов, красителей, фармацевтических препаратов, вызывает постоянный интерес различных авторов к исследованиям механизма и кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации галоидзамещенных нитробензолов. Известно, что при восстановлении нитрохлорбензолов имеет место процесс дегалоидирования, который приводит к снижению технико-экономических показателей и загрязнению целевого продукта.

Проведено исследование кинетических закономерностей и стехиометрического механизма реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитрохлор- и аминохлорбензолов на скелетных и пористых никелевых катализаторах. Скелетный никелевый катализатор готовили обработкой диспергированного сплава состава Ni : Al : Fe = 47,5 : 50,2 : 0,3 масс.% водным раствором гидроксида натрия. Проведенный анализ показал, что в полученном скелетном никеле содержалось 10÷12 масс.% реакционноспособного остаточного алюминия в виде неразложившихся интерметаллидов.

Особенностью процессов в каталитических системах на основе скелетного никеля является протекание химических реакций окисления остаточного алюминия и поверхности никеля. Для разделения вкладов реакций окисления остаточного алюминия и поверхности никеля опыты проводили на скелетном никеле и пористом никелевом катализаторе, который не содержал остаточный алюминий. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Селективность реакций гидрогенизации 2-нитрохлорбензола на никелевых катализаторах в бинарном растворителе 2-пропанол-вода (мол.д. 0,68) при 303 К и атмосферном давлении водорода

Катализатор	Газовая фаза	S _{макс} , %	α _{Cl} , %
Скелетный никель	Водород	80 ± 1	20 ± 1
Пористый никель	Водород	91 ± 1	9 ± 1

Остаточный алюминий из скелетного никеля удаляли предварительной циклической обработкой катализатора пероксидом водорода в водном растворе гидроксида натрия.

Селективность гидрогенизации 2-нитрохлорбензола на пористом и скелетном никеле различалась на 11 %, а степени дегалоидирования (α_{Cl}) – снижались в 2÷2,5 раза, что является прямым доказательством влияния побочных химических реакций гидрируемых соединений с остаточным алюминием на степени дегалоидирования замещенных хлораминобензолов.

Установлено, что реакции дегалоидирования в условиях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов на скелетном никеле протекают как в результате каталитических взаимодействий замещенных аминохлорбензолов с водородом, так и за счет химических реакций нитрохлор- и аминохлорбензолов с остаточным алюминием и поверхностными атомами никеля. Изучены закономерности взаимодействий нитрохлорбензолов с компонентами скелетного никеля, как в условиях гидрогенизации, так и в инертной атмосфере.

Результаты расчетов вкладов различных процессов в общее количество 2-нитрохлорбензола, прореагировавшее со скелетным никелевым катализатором показывают, что за счет алюминия может прореагировать $3,3 \cdot 10^4$ моль/г Ni, за счет адсорбированного водорода $0,9 \cdot 10^4$ моль/г Ni. Эти результаты были получены в бинарном растворителе 2-пропанол-вода (0,68 мол.д. 2-пропанола) в атмосфере аргона при температуре 303 К.

Остаточный алюминий скелетного никеля способен активно окисляться при обработке катализатора неорганическими окислителями. Оксиды и гидроксиды алюминия не способны участвовать в реакциях с гидрируемым соединением. Следовательно, предварительная обработка никеля Ренея окислителем способствует устранению влияния процесса растворения алюминия на селективность гидрогенизации.

Добавки кислот в растворитель и модификация поверхности катализатора приводит к росту селективности процесса гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов и позволяет приблизиться к наиболее селективным катализаторам для данного процесса Pt/C, Ir/C.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Al-Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: www.htpng-samgtu@mail.ru

Одной из основных причин потери активности и стабильности гетерогенных катализаторов является их закоксовывание в результате деструктивных и конденсационных процессов. Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГА) благодаря своей простоте и экспрессности получил широкое распространение для изучения реальных каталитических систем [1-3]. Метод нашел широкое применение для характеристики отработанных катализаторов [4-5]. По данным ДТА - ТГА в сочетании с другими физико-химическими методами судят о видах и количестве коксовых отложений на поверхности гетерогенных катализаторов различных процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Целью данной работы являлось исследование отложений кокса на модифицированных алюмоникельмолибденовых (АНМ) катализаторах гидроочистки.

Методом соэкструзии были приготовлены две серии катализаторов с ванадием в качестве модификатора (по 4 образца в каждой), образец катализатора, содержащий в качестве модификатора олово и образец промышленного катализатора, содержащего в качестве модификатора вольфрам.

Активная фаза переведена в сульфидную форму (сульфидирование проводилось в токе сероворода при температуре 350 °С в течении 2 часов), исследована каталитическая активность в реакциях гидрогенолиза сероорганических соединений и гидрировании полициклических ароматических углеводородов (сравнительные испытания катализаторов проводили на проточной установке под давлением водорода; условия испытаний: давление в системе 3.5 МПа, температура 320, 340, 360, 380, 390 и 410 °С, объемная скорость подачи сырья 2.5 ч⁻¹, объемное соотношение водород : сырье 450 нл/л сырья). Для сульфидированных и отработанных образцов проведены анализы на термоанализаторе "Setaram" в интервале температур от 20 до 550 °С в токе воздуха. Фиксировались потеря массы и скорость потери массы в зависимости от температуры; регистрировались тепловые эффекты физико-химических процессов, протекающих в образце в результате термического воздействия.

В результате проведенных экспериментов для данных серий катализаторов были обнаружены следующие закономерности:

1. В ряду катализаторов с увеличением активности в реакциях гидродесульфуризации снижаются температуры максимумов экзопиков выгорания серы (для обеих серий катализаторов).
2. На основании данных ТГА установлено, что для катализаторов с высокой гидрирующей активностью количество коксовых отложений минимально.
3. Для обеих серий катализаторов корреляций между рядами активностей в реакциях гидрирования и рядами температур экзопиков выгорания коксовых отложений не наблюдалось, по-видимому, в силу того, что индивидуальные компоненты или совместные каталитические системы данных серий катализаторов являются каталитически активными в реакциях окисления коксовых отложений, т.е. температура выгорания коксовых отложений не может являться критерием оценки структуры коксовых отложений и соответственно (косвенным образом) гидрирующей активности катализатора.
4. Сравнительная оценка каталитических свойств катализаторов, модифицированных различными добавками (на примере двух последних катализаторов), на основании данных ДТА является некорректной.
5. При оптимизации количества добавки ванадия, вводимой в алюмоникельмолибденовую систему, возможно получение катализатора с улучшенной характеристикой по температуре и времени регенерации.

Литература:

1. Бхаттачария С. и др. В кн. Катализ. Труды первого международного конгресса (перевод с англ.). М.: Иностранная литература, 1960. С. 135 – 143.
2. Сидельковская В.Г., Сурин С.А., Чукин Г.Д., Нефедов Б.К.// Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 6. С. 1439 – 1444.
3. Сидельковская В.Г., Чукин Г.Д., Сурин С.А., Бернадюк С.З.// Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 746 – 751.
4. Б.Я. Адигамов, В.В. Лунин и др.// Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 666 – 672.
5. Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.:Химия, 1987.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ “БИКРЕКИНГА”

**Малахова И.В., Золотарский И.А., Токтарев А.В., Пиндюрина Л.Е.,
Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С.**

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

E-mail: mira@catalysis.nsk.su

В процессе создания бифункционального катализатора одностадийного процесса Бикрекинг было обнаружено, что свежие Zn/ β катализаторы обладают более высокой активностью в крекинге тетрадекана, но практически не активны в реакции метатезиса. После первой регенерации катализатор приобретает высокую активность в конверсии метана, которая практически не меняется в течение 6 - 8 часов. Конверсия тетрадекана, при этом несколько снижается. Повторная регенерация катализатора, приводит к снижению конверсии метана, при сохранении конверсии тетрадекана.

Анализ распределения продуктов по числу углеродных атомов для свежего катализатора, после 1 и 2 регенераций показывает, что для свежего катализатора имеет место максимальное содержание пентана (главным образом изопентана); для катализатора после первой регенерации, когда идет интенсивная конверсия метана, максимум приходится на гексан.

Исследования изменения поверхности катализаторов в ходе эксплуатации катализатора методом ИКС показали, что дезактивация катализатора связана с блокировкой его сильных льюисовских и брэнстедовских кислотных центров органическими продуктами. При этом льюисовские центры средней силы сохраняются и обеспечивают более медленный крекинг тетрадекана, что, вероятно, способствует синхронизации процессов крекинга тетрадекана и метатезиса.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ
ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ
СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ**

Нартова А.В.^{1,2}, Бекк И.Э.¹, Бухтияров А.В.^{1,2}, Квон Р.И.¹, Бухтияров В.И.^{1,2}

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

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: nartova@catalysis.ru

Исследование механизмов термического спекания активного компонента нанесенных катализаторов является неотъемлемой частью решения проблемы их дезактивации. Можно ожидать, что применение подходов, привлекающих современные физические методы, откроет новые возможности в решении данной задачи. Однако для этого, в свою очередь, необходимо создание упрощенных моделей катализаторов, отвечающих требованиям соответствующих физических методов.

Авторами ранее был разработан новый модельный носитель – тонкая пленка Al_2O_3 , сформированная на поверхности фольги сплава FeCrAl (Нартова А.В., Квон Р.И. // Кинетика и Катализ. 2004. Т. 45. № 5. С. 771 – 775.), пригодный для исследования методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), и при этом наиболее соответствующий реальным носителям катализаторов, как по химическому составу, так и по морфологии поверхности. В рамках представленной работы проведено сравнительное СТМ-исследование механизмов термического спекания частиц активного компонента платиновых катализаторов на данном носителе, приготовленных традиционным для подобных моделей методом напыления металла в вакууме и нанесением адсорбцией предшественника из раствора нитрата Pt (IV) с последующим восстановлением в H_2 . Следует заметить, что применение последней методики, обычно используемой при приготовлении реальных катализаторов на пористых носителях, для систем, пригодных для СТМ, является уникальным.

В случае модели, приготовленной напылением металла на поверхность носителя, распределение частиц Pt по размерам по данным СТМ вполне подчиняется логнормальному закону с максимумом распределения $\sim 3 - 4$ нм. С целью исследования механизма спекания платины образец был прогрет в вакууме в течение 20 мин при температуре 470 К. Анализ изменения гистограммы распределения частиц по размерам после прогрева свидетельствует о том, что наиболее вероятным механизмом укрупнения частиц в этом случае является миграция мелких частиц Pt.

СД-III-18

В случае образца Pt/Al₂O₃, приготовленного адсорбцией предшественника, после первого восстановительного прогрева (P(H₂)=5×10⁴ Па, 470 К, 2 часа) анализ данных СТМ свидетельствует о существовании бимодального распределения частиц по размерам, а именно: крупных частиц с размерами до 55 нм и сверхмелких частиц с размерами порядка 1 нм. В дальнейшем образец был прогрет повторно (P(H₂)=5×10⁴ Па, 570 К, 3 часа). Сравнительный СТМ-анализ восстановленного образца и после повторного прогрева не выявил принципиальных изменений для крупных частиц. После второго прогрева на поверхности обнаружено большое количество частиц с размерами до 6 нм с максимумом распределения в районе 2 нм, практически не наблюдавшихся ранее. Наличие бимодального распределения частиц по размерам чаще является благоприятным фактором для реализации механизма спекания нанесенного металла путем миграции отдельных атомов. Однако неполное исчезновение мелких частиц и формирование объектов со средними размерами ~2 нм, вероятно, являющихся результатом спекания более мелких частиц, указывают на механизм миграции частиц как целого. Полученные данные не позволяют полностью исключить механизм миграции атомов, однако его вклад, по-видимому, не является определяющим.

Сравнение систем показывает, что в случае традиционной модели даже непродолжительного прогрева хватает для более значительного по сравнению с моделью, приготовленной “препаративным методом”, изменения распределения частиц по размерам. Данное наблюдение свидетельствует о более высокой термической стабильности систем, приготовленных нанесением активного компонента из раствора предшественника, за счет изменения характера его взаимодействия с поверхностью носителя в сравнении с системой с напыленным металлом. Однако в случае рассматриваемых моделей Pt/Al₂O₃/FeCrAl механизм укрупнения частиц – миграция мелких частиц металла не зависит ни от способа нанесения активного компонента, ни от особенностей исходного распределения частиц по размерам.

В настоящее время предложенный подход используется для исследования термической стабильности модифицированных платина - оловянных модельных катализаторов на оксиде алюминия, также приготовленных “препаративными методами” из растворов.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку работы в рамках программы, проводимой совместно Министерством образования и науки РФ и фондом АФГИР (CRDF), грант РНП.2.2.2.3.10032 (Y4-C-08-07), а также Интеграционной междисциплинарной программы СО РАН (грант № 79).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА NiTGTL-1 НА ЕГО СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂

Потапова С.Н., Михайлова Я.В., Свицерский С.А., Синева Л.В., Мордкович В.З.

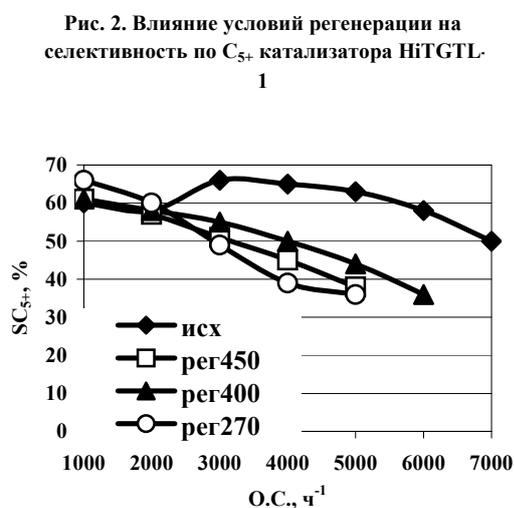
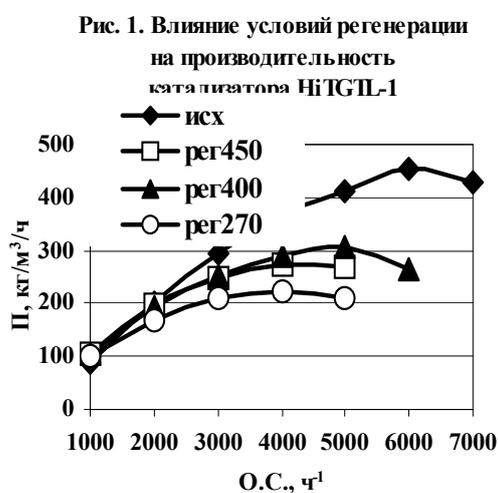
Объединенный центр исследований и разработок, Москва

E-mail: research-centre@yrd.ru

Одна из основных проблем, влияющих на экономическую эффективность процесса Фишера–Тропша, связана с регенерацией катализатора, т.к. промышленный катализатор синтеза требует замены через год его эксплуатации. Обычно катализаторы регенерируют обработкой в инертной, восстановительной, или последовательно в окислительно-восстановительной атмосфере, кроме того, возможна очистка поверхности от продуктов синтеза экстракцией растворителем. Одним из простейших методов регенерации каталитической системы является обработка водородом в условиях восстановления.

Целью данной работы явилась оптимизация условий регенерации водородом катализатора NiTGTL-1 на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н₂.

Со-катализатор (NiTGTL-1) на основе модифицированного цеолитного носителя готовили по методике, описанной в заявке [1]. Синтез углеводородов из СО и Н₂ проводили в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора при Р = 20 атм. Катализаторы активировали в токе водорода при 400 °С. После проведения синтеза (τ~70 ч) образцы регенерировали в токе Н₂ при 270 °С, 400 °С и 450 °С, после чего испытывали в течение ~70 часов в синтезе.



СД-III-19

На рис. 1 и 2 приведены данные по влиянию объемной скорости синтез-газа (о.с.) на производительность катализаторов NiTGTL-1 и селективность по жидким углеводородам в зависимости от условий регенерации.

Производительность свежевосстановленного образца при объемной скорости больше 2000 ч^{-1} была выше, чем для регенерированных (рис. 1). В присутствии этого катализатора наибольшая производительность ($452 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$) наблюдалась при 6000 ч^{-1} . Для регенерированных образцов максимальная производительность системы — $305 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$ (о.с. = 5000 ч^{-1}) — достигалась после регенерации при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Наименьшая производительность системы при объемной скорости выше 2000 ч^{-1} была получена при регенерации катализатора при $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Характер зависимости был аналогичен полученной при регенерации при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, но величина показателя при соответствующих объемных скоростях синтез-газа была ниже на $30\text{--}50 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$.

Во всем диапазоне исследованных объемных скоростей селективность образования углеводородов C_{5+} в присутствии катализатора NiTGTL-1 как до, так и после регенерации значительно снижалась (рис. 2). Однако величина этого показателя на свежевосстановленном образце при $3000\text{--}6000 \text{ ч}^{-1}$ была значительно выше (на $15\text{--}30 \%$), чем на регенерированных образцах. Наиболее высокой селективности по углеводородам C_{5+} позволяла достичь регенерация катализатора при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, но и в этом случае величина этого показателя была существенно ниже, чем для свежевосстановленной системы (на 19% при 5000 ч^{-1}).

Состав образующихся углеводородов практически не зависел от условий регенерации катализатора NiTGTL-1. Катализат, полученный на регенерированных образцах, содержал $\sim 40 \%$ н-парафинов, $\sim 30 \%$ изопарафинов и $\sim 30 \%$ олефинов.

Таким образом, условия регенерации катализатора NiTGTL-1 оказывают существенное влияние на его каталитические свойства. Наиболее эффективной является регенерация H_2 при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (т.е. в условиях восстановления) — производительность системы в этом случае достигала $305 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$ при селективности образования углеводородов C_{5+} — 44% (о.с. = 5000 ч^{-1}).

Литература:

1. Патентная заявка РФ, 2006146576, 2007.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ НА СКОРОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕАТА НАТРИЯ

Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: physchem@isuct.ru

Поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода определяют скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации. Величины адсорбции индивидуальных форм зависят от природы катализатора, природы и состава растворителя и могут целенаправленно изменяться введением в реакционную систему каталитических ядов, в частности, соединений серы. Данные по влиянию дезактивирующих добавок на кинетические параметры реакций жидкофазной гидрогенизации могут служить основой расчета параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода по отношению к различным типам гидрируемых соединений.

Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей кинетики жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом катализаторе, обработанном различными количествами сульфида натрия.

В работе использовали скелетный никель, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 7 мкм гидроксидом натрия известным методом. Активный катализатор имел удельную поверхность по БЭТ $89 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$ и обладал высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Кинетические исследования проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Скорости и константы скорости реакции, в том числе на равнодоступной поверхности, рассчитывали из результатов эксперимента по специально разработанным методикам. Частичную дезактивацию катализатора проводили обработкой последнего различными количествами водного раствора сульфида натрия. Все опыты проводили при 303 К и атмосферном давлении водорода.

Основными кинетическими параметрами реакции гидрогенизации малеата натрия служили наблюдаемые константы скорости реакции нулевого и первого порядков по гидрируемому соединению, а также те же параметры на равнодоступной поверхности. Было установлено, что повышение соотношения количества сульфида натрия к числу поверхностных атомов никеля с 1:20 до 2:20 константы скорости снижались в $2 \div 4$ раза, а дальнейшее увеличение данного соотношения приводило к полной дезактивации катализатора. Обсуждены основные причины дезактивации с позиций влияния добавок сульфида на величины адсорбции индивидуальных форм водорода.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ
ФРАКЦИИ БТК НА УСТАНОВКЕ «ПИРОТОЛ» АНГАРСКОГО ЗАВОДА
ПОЛИМЕРОВ**

Резниченко И.Д., Целютина М.И., Алиев Р.Р., Скорникова С.А.¹, Посохова О.М.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,

Ангарск, Иркутской области

¹Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: of34@anhk.rosneft.ru

На установке «ПИРОТОЛ» Ангарского завода полимеров при производстве бензола используются алюмохромовые катализаторы гидродеалкилирования бензол-толуол-ксилольной фракции, загруженные в три последовательно расположенные реакторы. Длительность межрегенерационного периода работы и общий срок службы катализатора определяется условиями их эксплуатации. Характерными признаками дезактивации катализатора являются потеря гидробессеривающей и снижение гидродеалкилирующей активности.

В данной работе проведено исследование причин изменения свойств катализатора гидродеалкилирования АГДА-2 (разработка ОАО «АЗКиОС») после эксплуатации в течение 2-х лет. Катализатор был загружен во 2-ой по ходу реактор и находился в самых сложных для эксплуатации условиях, т.к. на него для охлаждения реакционной смеси подавался рецикловый поток, и не было дополнительной подпитки свежего водородсодержащего газа.

Коксообразование в процессе гидродеалкилирования БТК-фракции пироконденсата является одним из основных факторов, определяющих длительность межрегенерационного пробега катализатора. Скорость закоксовывания катализатора гидродеалкилирования в значительной мере зависит от парциального давления водорода. При концентрации водорода ниже регламентного значения межрегенерационный пробег катализатора резко сокращается. В процессе гидрирования БТК-фракции продукты уплотнения образуются в основном в результате конденсации непредельных соединений. При проведении мониторинга нами было обнаружено, что рецикл, подаваемый на катализатор АГДА-2 для охлаждения реакционной смеси поступающей из 1 реактора, кроме алкилароматических

углеводородов содержит олефины, стирол, дициклопентадиен до 0,5 % и дифениламин до 12 %, что также является одной из причин высокой закоксованности катализатора. Анализ выгруженного АГДА-2 катализатора, отработавшего в процессе гидродеалкилирования в течение 2-х лет, показал, что содержание кокса в различных пробах катализатора составляет от 1 до 26 %. На термограммах отработанных катализаторов видны 2 характерные области выгорания продуктов уплотнения. Первый экзоэффект, наблюдаемый в области 260-390 °С относится к окислению и выгоранию легких продуктов уплотнения. Второй наиболее интенсивный экзоэффект 420- 680 °С, очевидно относится к более высокомолекулярным продуктам коксования. Практически на всех термограммах наблюдается высокотемпературная область. В пробах, содержащих до 10 % углерода, конец выгорания составляет 680 °С, а в пробе, где содержание углерода 26 % - 780 °С. Эта область характерна для горения углеродистых отложений, обладающих псевдографитной структурой.

Исследования образцов катализатора с содержанием кокса 4,5 -26 % показали, что их активность в реакции превращения парафино-нафтеновых углеводородов в температурном интервале 620- 640 °С достаточно высокая, незначительно зависит от температуры процесса и составляет 90-98 %. Содержание кокса в катализаторе до 5 % практически не влияет на активность катализатора в реакции гидродеалкилирования. При содержании в катализаторе кокса до 26 % катализатор показал высокую обессеривающую активность 90-99 %. Исследования физико-химических свойств катализатора АГДА-2, проведенные после окислительной регенерации показали, что никаких признаков разрушения, изменения пористой структуры, уменьшения прочности, снижения каталитической активности обнаружено не было.

Косвенным показателем высокой каталитической активности катализатора АГДА-2 является наличие значительного перепада температур по слою катализатора в процессе эксплуатации на установке, который стабильно составлял 35-40 °С в течение 2-х лет эксплуатации.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛАЛЮМОРЕНИЕВЫХ 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*

Неокислительная ароматизация (дегидроциклогексамеризация) метана (ДГЦГМ) [1,2] или низкотемпературное дегидроалкилирование бензола пропаном [3,4] на $M, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (где $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}$) катализаторах сопровождается взаимодействием реактант – катализатор. Результатом этого взаимодействия является активация и дезактивация катализатора.

Продолжительность основного, реакционного периода зависит от продолжительности исходного и начала конечного периодов. Увеличение длительности реакционного периода катализатора требует уменьшения времени активации катализатора и удаление времени начала дезактивации. Активация катализаторов следует за регенерационной обработкой дезактивированных образцов воздухом, которая сопровождается удалением углеродистых отложений и доокислением образца. Снижение активности катализаторов до нулевого значения в результате регенерации указывает на ее дезактивирующую роль. Настоящее сообщение посвящено выяснению особенностей дезактивации $M, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов активации низкомолекулярных алканов.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовали $\text{Ni}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор, приготовленный по методике [5].

Превращение метана проводили в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, 650°C и $\text{OS } 1450 \text{ ч}^{-1}$. Продукты реакции анализировали хроматографически. По количеству CO_2 и H_2O выделившихся при выжигании воздухом, определяли количество углеродистых отложений, накопившихся на катализаторе.

Результаты. Контактное восстановление невосстановленного $\text{Ni}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, предварительно подвергнутого стандартной обработке воздухом (650° , 1ч), метаном приводит к селективному образованию бензола и выделению водорода. Реакции

предшествует активация катализатора – начиная с ~5 минуты и до 12-15 минуты выход бензола возрастает от нуля до максимального значения (14%) и сохраняется на этом уровне до ~40 минуты. Время начала снижения выхода бензола с 14 до 13-12,5 % (40 минуты эксперимента) принята за начало дезактивации катализатора. Последующие, многократные циклы; стандартная регенерационная обработка – контактирование с реактантом характеризуются хорошей воспроизводимостью результатов. Следует отметить, что глубина дезактивации катализатора не влияет на отмеченную воспроизводимость.

Регенерация воздухом приводит, с одной стороны, к полному падению активности катализатора, а с другой – под воздействием реактанта катализатор после определенного времени, вновь восстанавливает свои реакционные свойства, т.е. – дезактивация обратима. Для установления причин этого явления исследовано влияние накопления углеродистых отложений и их остатков, после выжига, на каталитические свойства Ni, $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. В отличие от стандартной регенерации, уменьшение времени обработки катализатора воздухом влияет на начальный (3 минута) и максимальный выход бензола при ДГЦГМ. Найдено, что при снижении времени обработки дезактивированного катализатора воздухом, с 60 до 5 минут, количество углеродистых отложений на нем изменяется от нуля до значений близких к максимальному. Это позволяет не только снизить время активации, но и повышает величину максимального выхода бензола.

Заключение

Регенерационная обработка катализатора воздухом способствует восстановлению концентрации части связанного кислорода, ответственного за образование интермедиатов C_2H_y , вместе с тем приводит к удалению углеродистых отложений часть которых участвует в последующей олигомеризацией и дегидроциклизацией C_2H_y .

Литература:

1. С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, Б.А. Дадашов, Кинетика и катализ, 1995, 35, 428
2. S.I. Abasov, Proc. 11th ICC, Baltimore, USA, 1996, Po-041
3. S.I. Abasov, F.A. Babayeva, R.R. Zarbaliyev, G.G. Abbasova, D.B. Tagiyev, M.I. Rustamov, Appl. Catal. A:General 2003, 251, 267
4. S.I. Abasov, F.A. Babayeva, D.B. Tagiyev, M.I. Rustamov, Proc. 14th IZC. Cape Town, South Africa 25-30th april, 2004, p.23.39.
5. Б.А. Дадашов, С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева. Пат. 1841159 (1992) Россия.

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ
12 РЯДА СТАБИЛЬНЫХ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
C₃-C₄ АЛКАНОВ**

Савельева Г.А., Шингисбаев Б.М., Абдухалыков Д.Б., Досумов К.

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

В Институте органического катализа и электрохимии МОН Республики Казахстан разработаны составы низкопроцентных катализаторов (1,5-15% мас.) на основе гетерополикислот (ГПК) и солей 12 ряда W и Mo с центральными атомами P, Si на кремний содержащих оксидных носителях для высокотемпературных газофазных процессов окислительной конверсии C₁-C₄ алканов, природного и нефтяных попутных газов, в кислородсодержащие соединения и олефины.

Путем варьирования состава и содержания гетерополисоединения (ГПС), природы носителя (силикагели, алюмосиликаты, синтетические цеолиты и высококремнистые пентасилы), природные цеолиты и глинистые минералы РК (Тагансорбент, клиноптилолит Сарыозек, Чанканай, бентониты и др.), а также температуры реакции, состава реакционной среды (C₁-C₄ : окислитель : инертный газ : пары воды), природы окислителя (O₂, воздух, H₂O, N₂O, COx и пр.), времени контакта (τ_к) катализатора с реакционной средой были предложены оптимальные катализаторы и приоритетные способы для неполной окислительной конверсии алканов:

- CH₄ в CH₂O, Катализатор (Кт) 2,3%N₄(Ba,Mg,Li)SiMo₁₂O₄₀/ алюмосиликат (клиноптилолит Сарыозек), при 650 °С, Производительность (Пр) до 14000 г CH₂O/кг·ГПС·ч [Способ получения формальдегида, патент РК №5748].

- CH₄ в CH₃OH, Кт 1,5-15%N₄(K,Cu,Cr)Si(P)Mo(W)₁₂O₄₀/ алюмосиликат (SiO₂), 300-350 °С, Пр 840 г CH₃OH/л·Кт·ч, [Способ получения метанола, предпатент РК №12723].

- CH₄ в C₂ углеводороды (этилен), Кт 5-15% N₄(Ce,Na,Cs,Cu,Ca,Ba)Si(P)W(Mo)₁₂O₄₀ / SiO₂ (AlSi, MgO, пентасил). Сумма выхода C₂ углеводородов до 25,0%, C₂H₄/C₂H₆ – 3,5-9,0. Пр до 7900 г C₂H₄/кг·ГПС·ч [Способ получения этилена, предпатент РК №14671].

- C₂H₆ в C₂H₄, Кт 1,5-15%, Cr (Cs, Mg, Ba,Ca)Si (P)W₁₂O₄₀ / алюмосиликат, 700-725 °С,

Sc_2H_4 - 88-94%, Пр до 537 г $\text{C}_2\text{H}_4/\text{м}^3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6$, до 16000 г $\text{C}_2\text{H}_4/$ кг·ГПС·ч [Способ получения этилена, предпатент РК №14672].

- смесь C_3H_8 - C_4H_{10} в C_2 - C_4 олефины, Кт 1,5-15% $\text{H}_3(\text{Na}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{PW}(\text{Mo})_{12}\text{O}_{40}$ / алюмосиликат, 700-800 °С, Пр 2758 г $\text{C}_2\text{H}_4/$ л·Кт·ч, 1920 г $\text{C}_3\text{H}_6/$ л·Кт·ч, 840 г $\text{C}_4\text{H}_8/$ л·Кт·ч [Способ получения C_2 - C_4 олефинов, предпатент РК №14670].

Предложенные катализаторы в разработанных способах проявляют термостабильность действия при длительной эксплуатации. Значительное повышение термостабильности ГПС в катализаторах на носителях по сравнению с компактными ГПС [1, 2], показано параллельным изучением систем комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопии, ЭСДО, ДТА, РФА, сочетанием ТПВ (H_2) – ТПО (O_2), изотопного обмена, и обусловлено:

А) образованием на носителях бидисперсных систем ГПС: мелкодисперсных кристаллов и аморфных структур за счет взаимодействия фрагментов ГПС-носитель. Последнее приводит к упрочнению структуры, а также изменению прочности связи структурного кислорода, значительному повышению температуры начального и окончательного распада ГПС в условиях изученных реакций

Б) как повышению активности, так и термостабильности при продолжительной эксплуатации разработанных катализаторов способствует введение в состав реакционной среды паров H_2O в варьируемых пропорциях. Сочетанием кинетического, изотопного, ТПВ методов показало, что H_2O является, с одной стороны, «мягким окислителем» и участвует в образовании, например, CH_2O , этилена, с другой стороны, способствует легкой регенерации структуры нанесенной ГПС, находящейся в состоянии полураспада в условиях высокотемпературного катализа

В) существенному повышению активности и селективности разработанных каталитических способов способствует использование особых рекомендованных нами технологических приемов: применение системы реакторов либо многополочного типа, дополнительное введение в реакционную смесь одновременно паров H_2O и углеводородов модификаторов, оптимальное снижение τ_k .

Можно предположить, что предложенные приемы предотвращения дезактивации, стабилизации и повышения активности катализаторов – ГПС/ носитель в реакции окислительной конверсии C_1 - C_4 алканов можно будет использовать и для других реакций на данных каталитических системах.

Литература:

1. Кожевников И.В., Матвеев К.И.// Успехи химии. - М.: Химия, 1982
2. Misono M., Sataka K.// Catalysis by acids and bases, 1985

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА**

**Серегина Л.К., Шаркина В.И., Соболевский В.С.,
Родин Л.М.¹, Боевская Е.А., Щанкина В.Г.**

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск

¹ООО НИПИ «Химтехнология», Северодонецк, Украина

E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Увеличение срока службы промышленных катализаторов является сложной задачей, связанной с необходимостью выявления причин их дезактивации, наиболее существенными из которых (помимо отравления ядами) считают изменение поверхностного и объемного фазового состава под воздействием реакционной среды.

Сопоставляя фазовый состав исходных и отработанных катализаторов, а также осадков, полученных после удаления растворимых оксидов меди и цинка, предпринята попытка выявить некоторые причины дезактивации медьсодержащих катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода с водяным паром.

В работе изучался фазовый состав промышленных контактов, отличающихся по химическому составу и методам приготовления. Были исследованы катализаторы:

- НТК-4 (медьцинкхромалюминиевая система);
- НТК-9 (та же система, отличающаяся по химическому составу);
- СНК-2 (медьцинкалюминиевая система).

Первые два катализатора приготовлены методом химического смешения, последний - соосаждением. Предшественником активного компонента в таких катализаторах являются соединения меди.

Показано, что исходные катализаторы содержат в своем составе оксиды меди, цинка, алюминия и более сложные соединения, идентификация фазового состава которых весьма затруднительна. После удаления растворимых оксидов меди и цинка фазовый состав сложных, нерастворимых осадков определяется более четко. В зависимости от химического состава и метода получения эти осадки обладают различной каталитической активностью в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром.

Так, у свежего катализатора НТК-4 после отделения растворимой части в осадке четко выявлена дефектная цинкхромовая шпинель, в которой ионы цинка частично замещены ионами меди, содержание которых (в пересчете на CuO) составляет 10% масс. Такой осадок обладает достаточно высокой каталитической активностью. В отличие от него, осадок из отработанного катализатора представляет собой хорошо окристаллизованный хромит цинка, параметры кристаллической решетки которого соответствуют табличным данным. Присутствие в нём меди фазовым и химическим анализом не обнаружено. В реакции низкотемпературной конверсии CO такой осадок не активен.

Таким образом, у катализатора, содержащего соединения алюминия, меди, цинка и хрома и приготовленного методом химического смешения активность обусловлена не только особенностями (кристалличность, дефектность и т.д.) свободной меди, но и медью в хромите цинка, которая в процессе промышленной эксплуатации постепенно извлекается из его решетки. При полном извлечении меди и ее рекристаллизации наблюдается падение активности катализатора.

В докладе будут представлены аналогичные сведения по катализаторам НТК-9 и СНК-2.

Таким образом, сопоставление фазового состава свежих, отработанных катализаторов и осадков после удаления из них растворимой части выявляет существенную разницу в поведении различных катализаторов в конверсии CO . Полученные данные позволяют наметить пути прогнозирования срока службы катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода с водяным паром, возможно, и других контактов.

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ
ПЛАТИНОВОГО МЕТАЛЛА НА ОКСИДНОМ НОСИТЕЛЕ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С NO_x**

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.

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

E-mail: smirnov@catalysis.ru

Одной из причин дезактивации нанесенных платиновых катализаторов является изменение химического состояния частиц платинового металла. Примером служат NSR катализаторы поглощения-восстановления NO_x в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, активность которых снижается в результате окисления нанесенной платины [1].

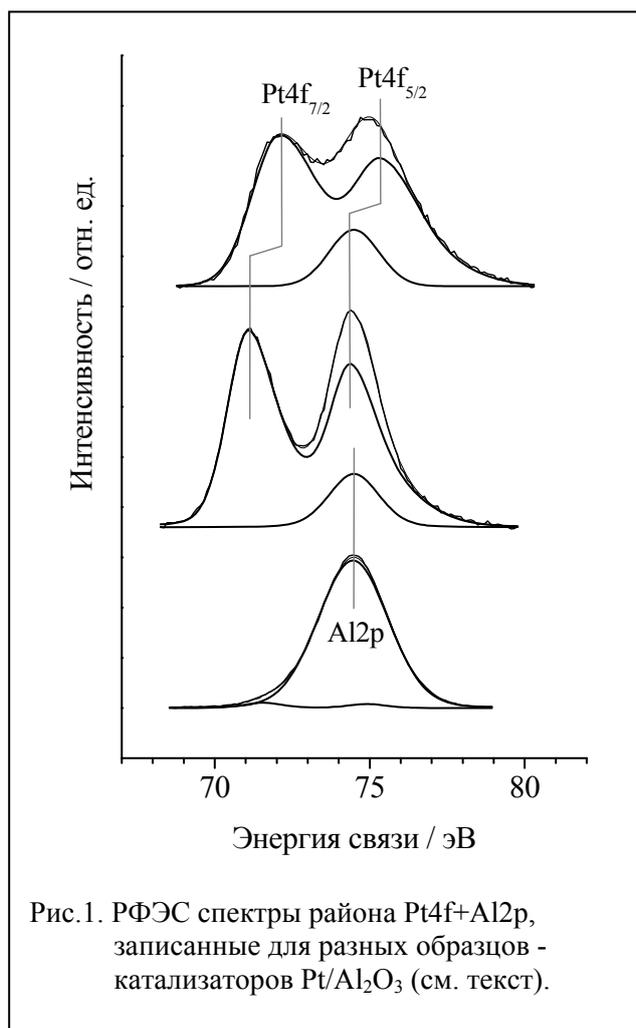


Рис.1. РФЭС спектры района Pt4f+Al2p, записанные для разных образцов - катализаторов Pt/Al₂O₃ (см. текст).

Прямым методом, который можно использовать для изучения химического состояния частиц нанесенного платинового металла, является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако при исследовании реальных катализаторов определение параметров линий платиновых металлов встречает серьезные затруднения, связанные, в первую очередь, с малым содержанием металла (как правило, < 1.5 масс.%). Часто положение усугубляется перекрыванием интересующих линий с другими линиями в спектре. Наглядным примером может служить нижний спектр на рисунке, полученный для реального катализатора Pt/Al₂O₃ с содержанием платины ~ 1% (вес.); линия Pt4f едва различима на фоне интенсивной линии Al2p.

В данной работе мы предлагаем для увеличения чувствительности метода РФЭС по отношению к нанесённому металлу использовать плоские оксидные поверхности, покрытые ультрамалыми дозами напылённого металла. Такие образцы можно рассматривать как физическую модель реальных катализаторов, наиболее удобную для изучения состояния частиц платинового металла [2]. Образцы модельных катализаторов получали в камере подготовки РФЭ спектрометра напылением в вакууме платинового металла на тонкую пленку оксидного носителя (толщиной от нескольких до десятков нм), выращенную на поверхности танталовой фольги. Обработка образцов в реакционной среде также производилась в камере подготовки при давлении до нескольких десятков Торр и температуре образца от комнатной до нескольких сотен °С. Методом ПЭМ было показано, что образцы модельных и реальных катализаторов одинакового химического состава имеют схожую морфологию и близкие по размерам (1-5 нм) частицы платинового металла. В то же время, в модельных катализаторах благодаря локализации платинового металла на внешней поверхности носителя, принадлежащие ему линии обладают значительной интенсивностью (средний спектр на рисунке, полученный для модельного образца Pt/Al₂O₃).

Нами были исследованы изменения, происходящие с рядом модельных систем – Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Rh/Al₂O₃ и других – в результате их взаимодействия с NO_x. Было установлено, что на природу продуктов взаимодействия влияет природа платинового металла и носителя, размер частиц нанесенного металла и температура взаимодействия. Было показано, что для всех исследованных катализаторов взаимодействие с NO_x при повышенных температурах (≥ 200 °С) приводит к образованию оксидов платины и родия. Это заключение основывается на наблюдаемом после взаимодействия смещении линии платинового металла на 1-2 эВ в область больших энергий (верхний спектр на рисунке). При комнатной температуре окислению подвергаются только частицы малого размера (~ 1-2 нм), тогда как для более крупных частиц наблюдается растворение атомов кислорода в объеме частиц металла. Было показано, что оксиды платины и металлическая платина с растворенным кислородом различаются реакционной способностью по отношению к водороду. В работе сравнивается поведение в реакции с NO_x модельных систем и реальных катализаторов одинакового состава.

Авторы выражают благодарность В.И. Зайковскому и Е.П. Тихомирову за охарактеризование образцов модельных катализаторов методом ПЭМ. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-03-00266.

Литература:

1. L. Olsson, E. Fridell. J. Catal. 210 (2002) 340.
2. М.Ю. Смирнов, А.В. Калинин, В.И. Бухтияров. ЖСХ, 48 (2007) 1120.

**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВОЗМОЖНОСТЬ АГЛОМЕРАЦИИ КОБАЛЬТА В
КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА – ТРОПША**

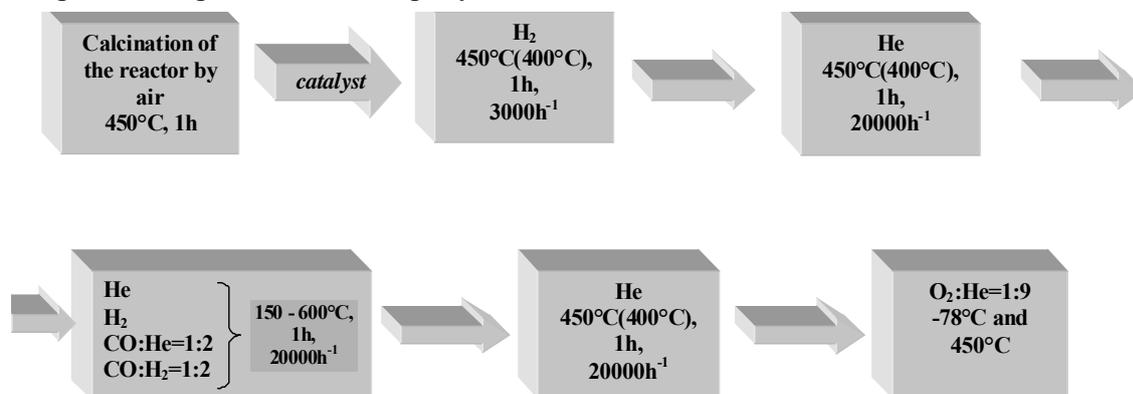
Соломоник И.Г., Гоголь О.В.

Объединенный центр исследований и разработок, Москва

E-mail: SolomonikIG@yrd.ru

Уменьшение стабильности работы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша возможно как в силу целого ряда индивидуальных причин (окисление восстановленного металла, агломерация кобальта, уход его в решётку носителя, отложение на поверхности металла твёрдых продуктов синтеза, обуглероживание работающих центров), так и при их комплексном воздействии. Скорость дезактивации определяется как природой носителя, концентрацией кобальта, так и условиями эксплуатации. Для проверки распространённой гипотезы об определяющем влиянии на снижение активности катализатора агломерации восстановленного металла, нами подробно исследованы каталитические системы на силикагеле. Известно, что взаимодействие поверхности силикагеля как с исходным солевым компонентом, так и с восстановленным металлом существенно меньше, чем для носителей другой химической природы. Поэтому, такой катализатор более склонен к агломерации металла и полученные данные о возможности дезактивации по данному механизму, сопоставленные с поведением на носителе оксид титана, являются вполне переносимыми на катализаторы с другими носителями.

При исследовании структурных параметров восстановленных катализаторов использован метод кислородного титрования в газохроматографическом варианте [1], применявшийся и для кобальтсодержащих катализаторов [2]. Схема предобработки и эксперимента представлена на рисунке.



Для более адекватного понимания поведения каталитических систем при активации и в реальных условиях синтеза, исследована динамика изменения состояния металлического кобальта при варьировании температуры обработки и вида контактирующего с катализатором газа. Повышенными температурами моделировалось проявление процессов, кинетически заторможенных при температурах катализа, а также происходящих в случае локальных перегревов систем. Структурные параметры Co° изменяются для свежеприготовленного катализатора $20\text{Co}/\text{SiO}_2$ вследствие взаимодействия с носителем, который был предварительно прокалён при $450\text{ }^\circ\text{C}$, и стабилизируются лишь через 40-60 дней («эффект старения»). Достигнутые для стабилизированного образца величины в дальнейшем исследовании являются базовыми («нулевая точка») и оставались неизменными в ходе последующего эксперимента.

Показано, что:

- В диапазоне температур проведения синтеза Фишера-Тропша ($150\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$) для Co° в составе катализаторов $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$, $20\%\text{Co}/\text{TiO}_2$, под действием реактантов (водород, смесь окиси углерода с инертным газом или синтез-газ) практически не происходит изменения размеров кристаллитов из-за спекания металла. Действие чисто восстановительной среды (водород) при данных температурах не отличается от действия только температурного фактора в инертном газе, не способствуя ни спеканию, ни диспергации металлического кобальта.
- При использовании синтез-газа изменение расчётных величин структурных параметров определяется экранированием (в той или иной мере) поверхности восстановленного металла различными окисляемыми и неокисляемыми формами углеродсодержащих продуктов уплотнения. Это обуславливает кажущееся увеличение размера кристаллитов при высоких температурах ($300\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от среды и носителя), хотя их средний физический размер практически не меняется. Реальное спекание восстановленного металла при температурах на $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ выше рабочих не может, из-за слишком значительного температурного отличия кинетики агломерации, моделировать возможные изменения размеров кристаллитов при длительном пробеге.

Таким образом, уменьшение работающей поверхности металла не является основной причиной дезактивации и малой стабильности катализаторов Фишера-Тропша.

Литература:

1. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Новосибирск, Наука, Сиб. предприятие РАН, 1999
2. G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang a.a., Appl. Catal. A: General 233 (2002), p. 263-281

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ШАХТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Суворин А.В., Савенков А.С.¹, Доценко А.Д.

*Технологический институт Восточнoукраинского национального университета
имени В. Даля, Северодонецк*

¹*Национальный технический университет "ХПИ", Харьков*

E-mail tnve_kaf@sti.lg.ua

Известно, что взаимодействие катализатора с реакционной средой сопровождается изменением его состава и свойств, приводящих к дезактивации. С целью оценки вклада блокировки поверхности и отравления в общую дезактивацию алюмоникелевых катализаторов шахтной конверсии метана, исследован химический и фазовый состав, пористая структура и остаточная каталитическая активность 10 проб отработанных катализаторов ГИАП-8, ГИАП-3-6Н и REFORMEKS-8. Катализаторы эксплуатировались на различных предприятиях стран СНГ в близких технологических режимах, но при различных способах подготовки сырья, подаваемого на конверсию.

В таблице представлены результаты непосредственных измерений и расчетов удельного загрязнения катализаторов ядами (m_y), блокирующими примесями (m_b) и падения активности (λ). Дисперсность NiO у всех образцов находилась на уровне 40 нм, а Ni – на уровне 100 нм и поэтому оценить вклад рекристаллизации (спекания) в общую дезактивацию этих образцов катализаторов не представлялось возможным. Удельную плотность загрязнения ядами и блокирующими примесями рассчитывали как отношение сумм массовых долей ядов (SO_3 , Cl и P_2O_5) и блокирующих примесей (Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO и C) к $SBET$ с учетом доли рабочей поверхности в общей

удельной поверхности катализатора при 800 °С (0,031) : $m_y (m_b) = \frac{M_y (M_b) \cdot 1000}{S_{nop} \cdot 100 \cdot 0,031}$. Падение активности рассчитывали как отношение разницы между активностью образца отработанного катализатора A_{800} и активностью по соответствующему ТУ ($A_{800}^{ТУ}$) к активности A_{800} по формуле: $\lambda = \frac{A_{800} - A_{800}^{ТУ}}{A_{800}} \cdot 100\%$.

Приведенные данные показывают, что полная потеря активности ($\lambda > 90\%$) имеет место при удельной поверхности 1, 0,6 и 0,3 м²/г, если содержание ядов составляет

соответственно 0,25; 0,11 и 0,032% масс даже при относительно невысокой плотности загрязнения блокирующими примесями (пробы 5, 4, 7). У остальных образцов падение активности значительно ниже. На рисунке представлена графическая зависимость, позволяющая аппроксимацией прямой на оси абсцисс и ординат определить предельные уровни плотностей загрязнения, приводящие к полной дезактивации алюмоникелевых катализаторов шахтной конверсии метана: $m_я=113$ мг/м² в отсутствие блокирующих примесей и $m_б=1230$ мг/м² в отсутствие отравления.

Таблица

Влияние удельного загрязнения примесями
на активность отработанных катализаторов нанесенного типа

№ пробы	Содержание примесей, % масс		Удельное загрязнение, мг/м ²		$S_{нор}$, м ² /г	Падение активности λ , %
	блокирующие	яды	$m_б$	$m_я$		
1	0,85	0,047	249,27	13,78	1,1	7,2
2	1,00	0,087	268,8,0	23,39	1,2	12
3	1,36	0,170	337,46	42,18	1,3	46,9
4	0,83	0,110	446,24	59,14	0,6	97,9
5	1,18	0,250	380,65	80,65	1,0	97,9
6	1,35	0,032	435,48	10,32	1,0	68,7
7	0,84	0,032	903,22	34,41	0,3	97,9
8	0,80	0,040	258,06	12,91	1,0	43,4
9	0,74	0,020	132,62	3,58	1,8	2,5
10	1,16	0,020	311,83	5,38	1,2	11,6

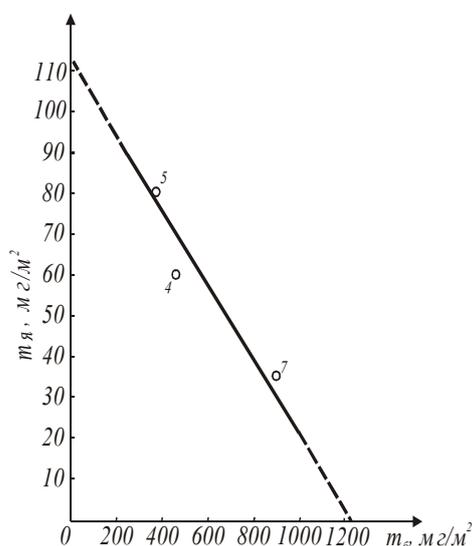


Рис. Значения загрязнений, приводящих к полной дезактивации катализаторов шахтной конверсии метана

При совместном присутствии ядов и блокирующих примесей удельные загрязнения, приводящие к полной дезактивации, определяются уравнением $m_я = 0,092(1230 - m_б)$. Причем, вклад отравляющих примесей в дезактивацию никелевых катализаторов нанесенного типа в ≈ 11 раз больше, чем блокирующих.

При известных нагрузках на конвертор и содержании примесей в сырье приведенное уравнение может быть использовано для оценки срока эксплуатации катализатора.

**УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ
СИНТЕЗОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Сульман М.Г., Молчанов В.П., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М.,
Никошвили Л.Ж.**

Тверской государственный технический университет, Тверь

E-mail: sulman@online.tver.ru

Проблема создания новых высокоэффективных способов получения биологически активных веществ (БАВ) относится к приоритетным направлениям развития химической технологии. Совершенствование этих методов ведется, в частности, через применение различных факторов физического воздействия в химических процессах и реакциях, в том числе и ультразвукового воздействия (УЗВ). Ультразвуковые волны могут ускорять химические реакции за счет эмульгирования, диспергирования твердых компонентов, эрозии их поверхности, дегазации, предотвращения осаждения или коагуляции, интенсивного перемешивания и т.д.

Однако, действие ультразвука (УЗ) на твердые тела, такие как катализаторы, нельзя сводить только к диспергированию, так как при определенных условиях обнаруживается повышение активности катализаторов много больше той, которая была бы результатом только измельчения частиц [1, 2].

Таким образом, в ходе проведения исследований были разработаны новые подходы, основанные на использовании УЗВ на стадиях предреакционной подготовки гетерогенных катализаторов, а также регенерации отработанных катализаторов, обеспечивающие совершенствование получения БАВ.

Было установлено, что ультразвуковая обработка позволяет успешно решать проблемы активации и повышения эффективности каталитических процессов селективного гидрирования ацетиленовых спиртов C_{10} , C_{20} до соответствующих этиленовых, этилового эфира 9-(2, 3, 4-триметокси-6-метилбензоил)нонановой кислоты в этиловый эфир 10-(2, 3, 4-триметокси-6-метилфенил)декановой кислоты, D-глюкозы в D-сорбит.

Были изучены и определены параметры УЗВ, позволяющие оказывать неразрушающее активирующее и регенерирующее влияние на следующие моно- и биметаллические каталитические системы:

- 1) Pd/Сибунит;
- 2) Pd/ γ -Al₂O₃ и Ru/ γ -Al₂O₃;
- 3) Наночастицы металлов, стабилизированные в мицеллах полистирол–блок–поли(4-винилпиридина) (ПС-П4ВП), нанесенных на окись алюминия (ПС-П4ВП-Pd/ γ -Al₂O₃, ПС-П4ВП-PdZn/ γ -Al₂O₃, ПС-П4ВП-PdAu/ γ -Al₂O₃).

В ходе физико-химического исследования было установлено, что УЗ увеличивает площадь поверхности катализаторов как при дореакционной, так и при послереакционной обработке, так как кавитационные эффекты препятствуют агрегации частиц каталитически активной фазы.

Кроме того, было обнаружено возрастание каталитической активности частиц связанное со специфическим действием УЗ на природу активных центров и их количество и доказано изменение морфологии поверхности катализаторов; изменение поверхностной концентрации металлов, участвующих в образовании контактов; взаимодействие активного компонента катализаторов с растворителем, носителем и субстратом.

Таким образом, были выявлены общие закономерности воздействия УЗ на физико-химические процессы. Однако, следует отметить, что значения параметров УЗВ строго индивидуальны для каждого катализатора и каталитической реакции.

В ходе проведенного исследования была также изучена кинетика и выдвинута гипотеза о механизме гидрирования ацетиленового спирта C₁₀ и D-глюкозы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение УЗВ на стадии как дореакционной, так и при послереакционной обработки различных каталитических систем позволяет проводить их эффективную активацию и регенерацию для последующего использования в процессах синтеза БАВ.

Литература:

1. М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева, Э.М.Сульман и др., *Кинетика и катализ*, **39**, 635 (1998).
2. Э.М. Сульман, И.П. Шкилева, М.Г. Сульман, О.Б. Санников, *Кинетика и катализ*, **36**, 865 (1995).

**РЕГЕНЕРАЦИЯ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА
КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В
ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ**

Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

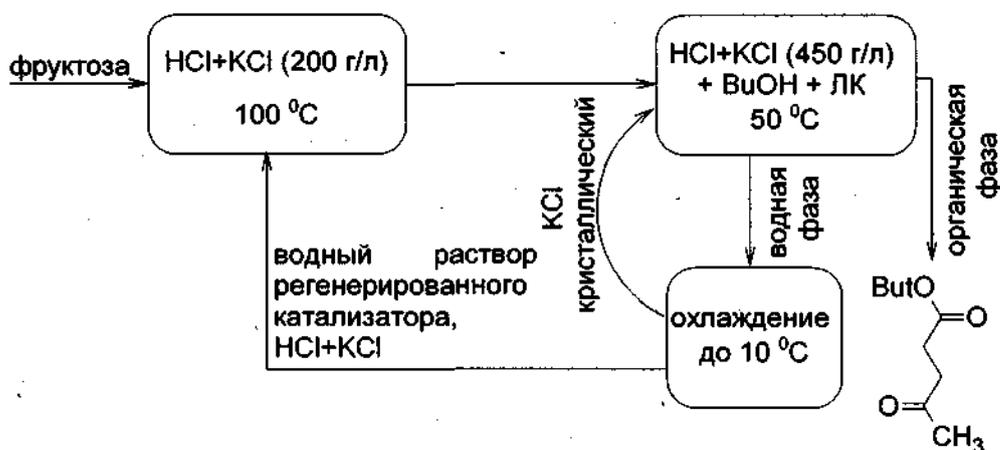
E-mail: bnk@icct.ru

Кислотно-каталитической конверсией углеводов получают левулиновую кислоту, широко применяемую в промышленности и органическом синтезе [1-4]. Процессы протекают с высокой селективностью при умеренных температурах в присутствии концентрированных растворов минеральных кислот в качестве катализаторов, что требует решения проблемы их регенерации.

Ранее нами была установлена возможность регенерации серноокислотного катализатора высокоселективной конверсии углеводов в двухфазных системах вода - бутанол. В качестве катализатора использовали гидросульфат натрия, т. к. концентрированная серная кислота гомогенизирует двухфазную систему [5]. Соляная кислота проявляет на порядок большую активность по сравнению с серной кислотой и гидросульфатом натрия [6]. Цель настоящей работы заключалась в разработке метода регенерации солянокислотного катализатора кислотно-каталитической конверсии углеводов в левулиновую кислоту и ее производные.

Установлено, что добавки хлоридов калия и натрия обеспечивают устойчивое расслоение системы соляная кислота - фруктоза - бутанол и высаливают образующийся бутиллевулинат в органическую фазу, но снижают селективность конверсии углеводов по этому продукту. Для устранения последнего недостатка конверсию углеводов проводили при низких концентрациях хлоридов (150-200 г/л) без бутанола, а выделение левулиновой кислоты и ее отделение от катализатора - при 50 °С, добавляя в реакционную массу хлорид калия (250-450 г/л) и бутанол (1:2 по отношению к воде). В этих условиях левулиновая кислота алкилируется и практически полностью переходит в органическую фазу в виде бутиллевулината, а 93-96 % соляной кислоты остается в водной фазе, т.е. отделяется от продукта. Охлаждением водного раствора катализатора до 10 °С отделяется основная масса хлорида калия, что позволяет практически

полностью регенерировать солянокислотный катализатор низкотемпературной конверсии углеводов.



Разработанный метод регенерации солянокислотного катализатора низкотемпературной конверсии углеводов имеет следующие достоинства:

- высокую селективность конверсии, практически совпадающую с лучшими литературными данными (60-80 % в зависимости от концентрации углевода) [7];
- малые потери катализатора в цикле (5-7 %);
- высокую эффективность экстракции продукта, так как коэффициент распределения бутиллевулината ($D = 34$) на порядок выше такового для левулиновой кислоты ($D = 4$) [8].

Литература:

1. Huber W., Iborra S., Chem. Rev, 2006, v. 106, P. 4044-4098.
2. Lichtenthaler F. W. Ace. Chem. Res., 2002, v. 35, p. 728-737.
3. Тимохин Б. В., Баранский В. А., Елисеева Г. Д. Успехи химии, 1999, №1, с. 80-93.
4. Левитин Б. М. Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение. - М., 1978,-35с.
5. Тарабанько В. Е., Смирнова М. А., Черняк М. Ю. Химия в интересах устойчивого развития, 2005, № 13, С. 551-558.
6. Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю., Кузнецов Б. Н., Захарова О. В. Химия раст. сырья, 2002, №2, С. 5-15.
7. Kuster V. F. M., Hessel S. B. Carb. Res., 1977, v. 54, №2. p. 165-171.
8. Ефремов А.А., Константинов А.П., Кузнецов Б.Н. Журнал аналит. Химии, 1994, Т. 49, № 8, С. 822 - 824.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОФЕНОНА**

**Харлампици Х.Э., Голосман Е.З.¹, Круглова М.А.¹, Шепелин В.А.², Каралин Э.А.,
Ксенофонтов Д.В., Мирошкин Н.П.**

Казанский государственный технологический университет, Казань

¹*ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности», Новомосковск*

²*ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск*

E-mail: karalin@yandex.ru

В процессе совместного получения оксида пропилена и стирола основным побочным продуктом является ацетофенон (АЦФ), выход которого достигает $0,5 \div 1,0$ тонны на 1 тонну пропиленоксида. Переработка ацетофенона заключается в селективном гидрировании до метилфенилкарбинола (МФК), возвращаемого на стадию дегидратации. В настоящее время гидрирование АЦФ осуществляют в жидкой фазе в реакторе смешения на дисперсном медно-хром-бариевом катализаторе при температуре $170 \div 175$ °С и давлении до 5 МПа [1, 2]. Исходя из высокой энергоемкости узла выделения катализатора из продуктов реакции, актуальным является перевод стадии гидрирования на реактор с неподвижным слоем катализатора.

Проведенные на опытной базе ОАО «Нижнекамскнефтехим» многочасовые пилотные испытания разработанного в НИАП цементного медно-цинкового катализатора [3] свидетельствуют о принципиальной возможности использования подобных контактов для жидкофазного гидрирования АЦФ: на конец испытаний, при общем времени пробега около 4000 часов, активность катализатора оставалась достаточно высокой. Рентгенографический анализ показал, что в ходе испытаний катализатора произошло разрушение медь - цинковых твердых растворов, в результате чего образовалась шпинель $ZnAl_2O_4$. Размер кристаллитов меди в исходном катализаторе после восстановления в атмосфере водорода составляет 195 Å, после пробега – 500 Å. При этом в отработанном катализаторе практически вся восстановленная медь находится в кристаллическом состоянии и полностью отсутствует активная "рентгеноаморфная" высокодисперсная медь. Увеличение размера кристаллитов меди привело к заметному снижению удельной поверхности катализатора - до 30 м²/г по сравнению с поверхностью 93 м²/г у исходного образца.

Механическая прочность катализатора уменьшилась до $R_{\text{ср}} = 0,47$ кг/мм \varnothing гр. по сравнению с $R_{\text{ср}} = 1,78$ кг/мм \varnothing гр. у исходного образца, однако появления меди в гидrogenизате не было отмечено даже в конце испытаний. Результаты анализа химического состава отработанного катализатора, показали, что содержание меди осталось практически неизменным – 49,4 %-масс. по сравнению с 48,8 %-масс. для исходного катализатора. Судя по результатам, основной причиной дезактивации и снижения механической прочности катализатора в условиях жидкофазного гидрирования АЦФ следует считать разрушение медь - цинковых твердых растворов и рекристаллизацию меди. Так как во время испытаний порядка 70 % от общего времени пробега температура в реакторе поддерживалась на уровне 150 °С, основным путем снижения скорости дезактивации катализатора является смягчение температурного режима – как видно расчетная скорость самодиффузии металлической меди резко возрастает при температуре ≈ 150 °С (для сравнения - температура Хьюттига, при которой начинается движение дефектных (поверхностных) атомов составляет для меди порядка 134 °С [4]).

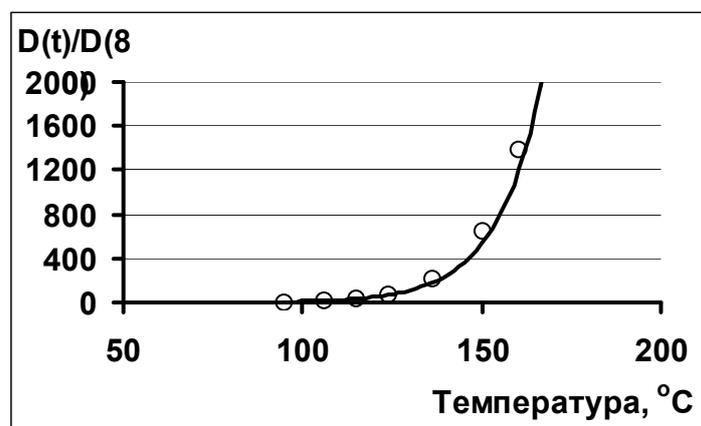


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии атомов меди «D» (за 1 принято значение D при 80 °С) [5; 6].

Литература:

1. Новые процессы органического синтеза / Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. и др. - М.: Химия, 1989. - 400 с.
2. Зиятдинов А.Ш., Садриева Ф.М. Метод повышения активности катализатора гидрирования ацетофенона // Тез. докл. 4-й конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 96". – Нижнекамск: 1996. - С.34.
3. Голосман Е.З. // Кинетика и катализ. – 2001. – т. 42. - №3. – с.383 – 393.
4. Moulijn, J.A. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? / J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn // Applied Catalysis A: General. - 2001. – Vol. 212. – P. 3 – 16.
5. Справочник химика / гл. Б.П. Никольский. Л.: Химия, 1962. Т. 3.
6. Штейнберг, А.С. Репортаж из мира сплавов / А.С. Штейнберг. - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. - 256 с.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ФЕРГАНСКОГО НПЗ

Шарафутдинов У.Т., Джалалова Ш.Б.¹, Юнусов Э.М.¹, Юнусов М.П.¹

Ферганский нефтеперерабатывающий завод, Фергана

¹*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт*

им. А. Султанова, Ташкент

E-mail : myunusov_uz@rambler.ru

На данном этапе развития науки о катализе основные причины дезактивации катализаторов гидропроцессов являются общепризнанными: формирование коксовых отложений в порах, постепенное изменение фазового состава и оседание металлов. Однако, для целенаправленного снижения негативного эффекта от этого явления необходимы сведения о специфике дезактивации катализаторов в конкретных условиях. Так, на установке производства базовых масел Г-24 Ферганского НПЗ длительно используются алюмокобальтмолибденовые катализаторы (Россия), поскольку процесс регенерации не предусмотрен конструкцией реактора, количество отработанного катализатора на складах превышает 10 тонн. Оценка представительных проб дезактивированных образцов показала, что около 70 % гранул подверглись лишь обратимой дезактивации отложениями аморфного и окристаллизованных модификаций углерода с очень низким содержанием водорода, сформировавшихся на средних и нижних слоях каталитической загрузки в процессе пятилетней эксплуатации без периодического выжига кокса. Анализ текстуры катализаторов, после селективного растворения и удаления адсорбированных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, выявил резкое сокращение удельной поверхности и объема пор, преимущественно из-за уменьшения радиусов с 6-7 нм до 1,5-3,5 нм, на фоне незначительного снижения механической прочности. Характерно, что в составе большинства объектов этого типа электроннозондовым анализом лишь эпизодически фиксируются следы железа, реже никеля, а наиболее сильный каталитический яд – ванадий не обнаружен. После осуществления регенерации на пилотной установке с движущимся слоем во вращающейся печи с внешним обогревом, пористая структура частично восстанавливается, а степень конверсии тиофена на регенерированном катализаторе в модельной реакции гидрогенолиза при 400 °С достигает 88,2 %. Результаты сравнительных испытаний образцов этого типа на пилотной установке

высокого давления в процессе гидроочистки остаточной фракции выявили восстановление активности до 80-90 % от первоначальной, прогнозируемое время стабильной работы составляет около трех лет, поэтому сделан вывод о целесообразности их регенерации.

20-30 % составляют гранулы верхнего слоя, периодически отобранные во время планово-предупредительных работ при замене необратимо дезактивированного катализатора на свежий. Коксовые отложения, сосредоточенные не только на поверхности, но и пронизывающие объем гранул, уменьшают в 2,7 раза пористость катализатора, а регенерация в лабораторных условиях сопровождается резким падением механической прочности. Сочетанием электроннозондового и химического анализа показано, что в исследованных образцах катализатора лобового слоя преобладают соединения железа до 40 масс% в пересчете на Fe_2O_3 , сульфатная сера до 23 масс % в пересчете на SO_3 , 0,005 – 0,0035 масс% NiO, 0 – 0,0021 масс% V_2O_5 , и обнаружены примеси элементов Ca, Na, Ti, K, Ba, Cr, Mn, Zn, Cu, Si, Cl, Br. Следует отметить, что в составе гранул, сильно разрушенных в процессе эксплуатации, зафиксировано максимальное содержание (6,8 масс.% CaO) соединений кальция. Обнаруженная антибатная зависимость между механической прочностью, а также кислотностью алюмокобальтмолибденового катализатора после предварительной регенерации, и концентрацией кальция, может служить доказательством его роли в изменении физико-химических характеристик.

Сопоставление суммарного содержания катионов металлов в зольном остатке ряда образцов остаточных фракций нефтей Узбекистана, поступающих на гидроочистку, с количеством элементов, образующих анионы минеральных солей, наводит на мысль о значительном участии органических кислот в формировании отложений. Действительно, в четырех пробах из семи остаточной фракции выделены и идентифицированы методами ИКС и химического анализа нафтенновые кислоты, кальциевые мыла и продукты коррозии – нафтенаты железа; в двух образцах обнаружены фенольные соединения.

Таким образом, одной из причин необратимой дезактивации соединениями железа является «проскок» нафтенновых кислот при селективной очистке нефтяных дистиллятов фенолом. С целью увеличить срок службы катализатора гидроочистки масел, без изменения существующего оборудования, разработана система защитного слоя для предварительного удаления металлов непосредственно в реакторе гидроочистки, которая апробирована в процессе длительных пилотных испытаний на масляных дистиллятах, обогащенных нафтенатами кальция и железа.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В АППАРАТАХ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ**Щипко М.Л., Рудковский А.В., Кузнецов Б.Н.***Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск**E-mail: inm@icct.ru*

Эффективные методы сжигания и термообработки твердого органического сырья реализованы в аппаратах с псевдоожженным слоем катализатора окисления. Однако повышенная дезактивация оксидного катализатора в этих высокотемпературных процессах ограничивает возможность их применения в разрабатываемых новых технологиях.

В настоящей работе изучены изменения, происходящие с синтетическим катализатором ИК-12-70 (CuO – 2,2 % вес., Cr₂O₃ – 3,7 % вес., остальное γ -Al₂O₃, поверхность БЭТ 161 м²/г, размер частиц 2,0-2,5 мм) и каталитически активными в реакциях окисления металлургическими шлаками.

Установлено, что при температуре 670 °С истирание катализатора ИК-12-70 протекает практически с одинаковой скоростью в окислительной (избыток воздуха) и в восстановительной (избыток топлива) средах, хотя характер изменения его структуры существенно зависит от условий процесса. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что в окислительной среде, по мере роста продолжительности испытаний, содержание фазы γ -Al₂O₃ в катализаторе, снижается на 30-35 % и затем остается постоянным. При этом в 2,0-2,5 раза увеличивается доля фазы α -Al₂O₃, причем концентрация α -модификации Al₂O₃ выходит на плато только через 100-200 часов работы катализатора. Другие структурные модификации оксида алюминия образуются в незначительном количестве.

В восстановительной среде концентрация α -Al₂O₃ в катализаторе проходит через максимум с ростом продолжительности его испытаний. Через 140-160 часов работы оксид алюминия в катализаторе представлен практически одной δ -Al₂O₃.

Сопоставление изменения величины активности катализатора в реакциях окисления углеводородов, его сорбционных свойств и удельной поверхности показало, что значения всех этих параметров уменьшаются в 6-8 раз через 200 часов работы катализатора. Очевидно потеря активности катализатора ИК-12-70 в процессах термообработки дисперсного сырья преимущественно обусловлена фазовыми

превращениями оксида алюминия, при которых часть пор с находящимися в них активными компонентами становится недоступной для реагентов.

Следует подчеркнуть, что через 150-200 часов работы фазовый состав носителя и активность катализатора стабилизируются. В дальнейшем расход катализатора определяется его механическим износом в псевдооживленном слое. Интенсивность процесса истирания катализатора в псевдооживленном слое мало зависит от состава рабочей среды и преимущественно определяется температурой эксплуатации. Так, рассчитанное по экспериментальным данным время полного истирания алюмомеднохромового катализатора в процессе автотермического пиролиза канско-ачинского угля составляет 7700 часов при 710 °С, 2200 часов при 780 °С и 510 часов при 830 °С.

На микрофотографиях сколов частиц катализатора видны трещины двух видов. При температурах работы до 780 °С преобладают кольцевые трещины, проходящие по периферии частиц. При более высоких температурах увеличивается доля звездообразных дефектов, расположенных в центре частиц катализатора. По-видимому, образование этих дефектов в частицах обусловлено термохимическими напряжениями. Последние, вероятно, обусловлены как мезоморфными превращениями носителя в ходе эксплуатации, так и тем, что частицы катализатора подвергаются периодическому нагреву и охлаждению при циркуляции в псевдооживленном слое. Вид первичных дефектов определяет характер дальнейшего разрушения катализатора. Развитие кольцевых трещин приводит к постепенному уменьшению размера частицы катализатора. Звездообразные дефекты вызывают полное и быстрое разрушение частиц.

Изучена возможность использования в качестве дешевых катализаторов металлургических шлаков, в состав которых входят переходные металлы, способные при повышенных температурах ускорять реакции окисления (Fe, Ni, Mn и другие). Установлено, что наиболее активны шлаки электросталеплавильный от выплавки нержавеющей стали и мартеновский конечный. Однако первый имеет неприемлемо низкую прочность на истирание. По этому критерию лучшими являются электросталеплавильный окислительный и мартеновский шлаки. После обработки в течение 6 ч потеря массы электросталеплавильного окислительного шлака практически прекратилась, что можно объяснить большим содержанием в нем износоустойчивых корольков металлического железа. Достаточно высокую износоустойчивость имеют также конверторный первичный, электросталеплавильный восстановительный и феррохромовый шлаки.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ II ТОМА

Абадзаде Х.И.	76	Коскин А.П.	187
Абасов С.И.	202	Космамбетова Г.Р.	50
Алиев Н.А.	139	Косова Н.И.	167
Алтынбекова К.А.	9	Крутько Э.Т.	38
Аркатова Л.А.	167	Кузнецов Б.Н.	96, 109, 159, 222
Артемова И.И.	11	Кулешова Т.А.	188
Баженов Ю.П.	133	Куликовская Н.А.	60
Бакаев А.Я.	15, 146	Курина Л.Н.	167
Бакланов А.В.	137, 169	Лермонтов А.С.	127
Бакланова О.Н.	41	Лихолобов В.А.	41
Белый А.С.	72	Лицинер И.И.	176
Бирюкова Е.Н.	19	Малахова И.В.	194
Будуква С.В.	173	Маргулис Н.И.	63
Восмеригова Л.Н.	175	Мартынова Г.С.	130
Вязков В.А.	142	Медведев Д.А.	146
Гартман В.Л.	27	Михайлова Я.В.	197
Гильмундинов Ш.А.	29	Молчанов В.П.	214
Голинский Д.В.	72	Морозов Л.Н.	144
Голосман Е.З.	58, 98, 148, 218	Мурашкевич А.Н.	67
Горяинова Т.И.	19	Нартова А.В.	195
Григорьева Н.Г.	33	Носков А.С.	173
Губанова Н.В.	140	Овчаров А.А.	36
Данилова М.М.	34	Охлопкова Л.Б.	70
Досумов К.	29, 204	Петьков В.И.	92
Дробаха Г.С.	40	Пимерзин А.А.	99, 192
Дробаха Е.А.	40	Плешакова Н.А.	99, 142
Дроздов В.А.	41	Прозоров Д.А.	199
Ефремов В.Н.	148	Пугачева Е.В.	105
Залозная Л.А.	98	Рабушка Е.А.	67
Зарбалиев Р.Р.	135	Радкевич В.З.	103
Захаров О.Н.	43	Резниченко И.Д.	150, 200
Золотовский Б.П.	11	Роменский А.В.	181, 183
Ивановская М.И.	44, 46	Сабирова З.А.	34
Ильин А.А.	48	Садыков В.А.	46
Ильин А.П.	43, 48, 86	Седов И.В.	80
Искандяров Р.Р.	142	Семионова Е.В.	82
Исмагилов З.Р.	70	Серегина Л.К.	206
Исмаилов Э.Г.	76, 130, 135	Скорб Е.В.	84
Исупова Л.А.	60	Смирнов Н.Н.	48, 86
Кальчук Н.С.	50	Созонтов В.И.	181, 183
Каримов У.Д.	52, 124	Соловьев С.А.	90
Касьянова Л.З.	133	Соломоник И.Г.	210
Климов О.В.	173	Суворин А.В.	212
Клочкова Е.А.	54	Сутормина Е.Ф.	60
		Суханов М.В.	92

Тагиев Д.Б.	94	Чеканцев Н.В.	153
Тальшинский Р.М.	179	Чигорина Т.М.	7
Ткаченко И.С.	98	Чиркова О.А.	41
Ткаченко С.Н.	98	Шаркина В.И.	155, 157
Томина Н.Н.	99, 192	Шаченкова Л.Н.	113
Третьяков В.Ф.	127, 179	Шашкова Т.К.	115
Тумабаев Н.Ж.	78	Шишкин Н.Я.	21, 65, 117
Тюльпинов Д.А.	151	Шутилов А.А.	121
Федорова О.В.	101	Юнусов М.П.	52, 124, 220
Хаминец С.Г.	103	Юнусов Э.М.	52, 124, 220
Харлампиди Х.Э.	218	Юрьев Е.М.	161
Цветков В.С.	99	Якимова М.С.	127
Целютина М.И.	150, 200		

Адреса участников

АБАСОВ Сафа Ислам оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30
AZ1025 Баку, Азербайджан
тел.: (99412) 4902593
E-mail: safa.abasov@rambler.ru

АЛЕЕВА Светлана Владимировна

Институт химии растворов РАН
ул. Академическая, 1
153045 Иваново
тел.: (4932) 33-62-61
E-mail: sva@isc-ras.ru

АЛЕКСЕЕНКО Людмила Николаевна

ОАО "Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти"
(ОАО "ВНИИ НП")
Авиамоторная, д. 6
111116 Москва
тел.: (495) 361-27-60
E-mail: alekseenkoln@mail.ru

АЛИЕВ Намик Аббасали оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30
AZ1025 Баку, Азербайджан
тел.: (99412) 4902012
E-mail: byte_666@mail.ru

АЛИКИН Евгений Андреевич

Завод автомобильных катализаторов
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская обл.
тел.: (34370) 5-71-31, 9-90-26
E-mail: miv88@ueip.ru

АЛТЫНБЕКОВА Куляш Анесовна

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
E-mail: zhalima@mail.ru

АНУФРИЕВА Татьяна Александровна

Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Семенова, 1
142432 Черноголовка
тел.: (496 52) 21681
E-mail: alv@icp.ac.ru

АРКАТОВА Лариса Александровна

Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 529895
E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

АРТЕМОВА Ирина Игоревна

ООО "АЛСФЕРА"
ул. Радио, д. 14, стр. 1
105005 Москва
тел.: (495) 916-92-93
E-mail: iiartemova@yandex.ru

АФНАСЬЕВ Сергей Васильевич

ОАО «Тольяттиазот»
Поволжское шоссе, 32
445653 Тольятти
тел.: (8482) 290333
E-mail: fax-zavod@mail.ru

АХМЕДЬЯНОВА Раиса Ахтямовна

Казанский государственный
технологический университет
ул. Карла Маркса, 68
420015 Казань
тел.: (8432) 194214
E-mail: achra@rambler.ru

БАБЕНКО Владимир Семенович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-99-01
E-mail: babenko@catalysis.ru

БАЖЕНОВ Юрий Петрович

ЗАО «Каучук»
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
тел.: (3473) 43-96-53
E-mail: czl@kauchuk-str.ru

БАКАЕВ Александр Яковлевич

ООО "Щёлковский катализаторный завод"
ул. Заводская, д. 2
141100 Щёлково
тел.: (495) 745-05-52
E-mail: scat2006@yandex.ru

БАКЛАНОВ Анатолий Васильевич

ОАО «Пласткард»
ул. 40 лет ВЛКСМ, тер. ОАО «Каустик»,
корп. 43
400097 Волгоград
тел.: (8442) 40 69 55
E-mail: kk15@list.ru

БАКЛАНОВА Ольга Николаевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 670411
E-mail: baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

БАРБАШОВА Полина Сергеевна

Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Семенова, 1
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 27361
E-mail: barbashova@list.ru

БАЧУРИХИН Александр Леонидович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 121-79-31
E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

БАШЕВА Ирина Александровна

Казанский государственный университет
420008 Казань
ул. Кремлевская, д. 18
Факс: (8432) 315346
E-mail: irishka3200@rambler.ru

БЕЛЫЙ Александр Сергеевич

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 673334
E-mail: belyi@ihcp1.oscsbras.ru

БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 67 04 74
E-mail: obelska@ihcp1.oscsbras.ru

БЕСПАЛОВ Владимир Павлович

ОАО НИИ «Ярсинтез»
просп. Октября, 88
150040 Ярославль
тел.: (4852) 275548
E-mail: yarsintez@yarosslavl.ru

БИРЮКОВА Екатерина Николаевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 955-41-43
E-mail: biryukova1984@yandex.ru

БОГДАН Виктор Игнатьевич

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
119991 Москва
тел.: (495) 135-64-26
E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

БОКИЙ Владимир Андреевич

ООО "Термокем"
Первая, д.16, к.15
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 40-112
E-mail: thermochem@yandex.ru

БОЛЬШАКОВ Андрей Михайлович

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
119991 Москва
Ленинский просп., 31
тел.: (495) 9554822
E-mail: bolsh@igic.ras.ru

БОНДАРЕВА Валентина Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 339 72 96
E-mail: valent@catalysis.ru

БОРОНИН Андрей Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269537
E-mail: boronin@catalysis.ru

БУДУКВА Сергей Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269410
E-mail: xbox85@mail.ru

БУЛУЧЕВСКИЙ Евгений Анатольевич

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 670314
E-mail: bulu@ihcp1.oscsbras.ru

БУХАРКИНА Татьяна Владимировна

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, д. 9
125047 Москва
тел.: (499) 978-88-39
E-mail: skudin@muctr.edu.ru

БУХТИЯРОВА Марина Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 32-69-772
E-mail: mvb@catalysis.ru

ВАСИЛЬЕВА Нелли Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-95-53
E-mail: nel@catalysis.nsk.su

ВЕРЖИЧИНСКАЯ Светлана Владимировна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, д. 9
125047 Москва
тел.: (499) 978-88-39
E-mail: skudin@muctr.edu.ru

ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 420386
E-mail: vodyankina_o@mail.ru

ВОЛНИНА Эльвира Александровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 955-42-92
E-mail: volnina@ips.ac.ru

ВОРОНЦОВА Ольга Александровна
Белгородский государственный университет
ул. Победы, 85
308015 Белгород
тел.: (4722) 301012
E-mail: vorontsova@bsu.edu.ru

ВОРОПАЕВ Иван Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3304938
E-mail: Voropaev.nsu@gmail.com

ВОСМЕРИКОВА Людмила Николаевна
Институт химии нефти СО РАН
просп. Академический, 3
634021 Томск
тел.: (3822) 492 491
E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

ВЯЗКОВ Владимир Андреевич
ОАО "Средневолжский
научно-исследовательский институт
по нефтепереработке"
446200 Новокуйбышевск, Самарская область
тел.: (4635) 35-9-20
E-mail: VyazkovVA@svniinp.ru

ГАВРИЛОВ Владимир Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269557
E-mail: gavrilov@catalysis.ru

ГАЗИМЗЯНОВ Наиль Равилевич
ООО «НТЦ «АЛВИГО-М»
111123 Москва
Шоссе Энтузиастов 38
тел.: (495) 232 14 65
Fax: (495) 232 14 65
E-mail: N_Gazim@mail.ru

ГАЛАНОВ Сергей Иванович
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 420386
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

ГАЛИМЗЯНОВА Лилия Рафкатовна
Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, д. 18
420008 Казань
тел.: (8432) 315-346
E-mail: kuvshinka06@mail.ru

ГАПЕЕВЦЕВА Людмила Михайловна
ОАО "Саянскхимпласт"
666301 Иркутская область, Саянск
а/я 17
тел.: (39513) 45085
E-mail: gapeevceva@sibvinyl.ru

ГАРТМАН Владимир Леонидович
ОАО "Новомосковский институт
азотной промышленности"
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
тел.: (08762) 22595
E-mail: vhart@yandex.ru

ГИЛЬМУНДИНОВ Шамиль Абзалович
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
тел.: (7272) 93 97 33
E-mail: aray77@mail.ru

ГОЛИНСКИЙ Дмитрий Владимирович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 673334
E-mail: goldim@ihcp1.oscsbras.ru

ГОЛОСМАН Евгений Зиновьевич

ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности» (ОАО «НИАП»)
Кирова, 11
301650 Новомосковск
тел.: (48762) 7-15-41, 2-20-83
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

ГОРДЕЕВА Лариса Геннадьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269454
E-mail: gordeeva@catalysis.ru

ГОРЯИНОВА Татьяна Игоревна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554143
E-mail: tanuwka2384@mail.ru

ГРИГОРЬЕВА Нелля Геннадиевна

Институт нефтехимии и катализа РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа
тел.: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

ГРУДЦИН Сергей Михайлович

Ивановский государственный химико-
технологический университет
просп. Фридриха Энгельса, 7
153000 Иваново
тел.: (4932) 32 74 10
E-mail: grudtsin@kodeks37.ru

ГУБАРЬ Алексей Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 326-97-82
E-mail: gubar@catalysis.ru

ГУЛЯЕВА Людмила Алексеевна

ОАО "Всероссийский
научно-исследовательский институт
по переработке нефти" (ОАО "ВНИИ НП")
ул. Авиамоторная, д. 6
111116 Москва
тел.: (495) 361-2760
E-mail: alekseenkoln@mail.ru

ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269788
danig@catalysis.ru

ДАНИЛОВА Людмила Георгиевна

ООО «НТЦ «АЛВИГО-М»
111123 Москва
Шоссе Энтузиастов 38
тел.: (495) 232 14 65, 232 99 06
E-mail: Lyudmila.Danilova@alvigo.ee

ДАНИЛОВА Марианна Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3308356
E-mail: sabirova@catalysis.ru

ДАНЧЕНКО Николай Михайлович

Завод автомобильных катализаторов
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская обл.
тел.: (34370) 5-71-31, 9-90-26
E-mail: niv88@ueip.ru

ДЕГТЯРЕВА Светлана Владимировна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 954-22-75
E-mail: trusova@ips.ac.ru

ДЕМЕНТЬЕВА Екатерина Васильевна

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, д.18
420008 Казань
тел.: (8432) 315-346
E-mail: DEVDSA@rambler.ru

ДЕНИСОВ Сергей Петрович

Завод автомобильных катализаторов
Уральского электрохимического комбината
(ФГУП УЭХК)
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская области
тел.: (34370) 57628; 57612
E-mail: denisov@ueip.ru

ДЗЕРЖИНСКИЙ Рюрик Владимирович

ЗАО "Электрокерамика"
ул. Новая, д.26
140145 Московская обл., Раменский р-он,
д. Трошково
тел.: (49646) 47-186
E-mail: ELKER2000@yandex.ru

ДОЛИНСКАЯ Раиса Моисеевна
Белорусский государственный
технологический университет
ул. Свердлова, 13а
220030 Минск, Республика Беларусь
тел.: (375172) 275738
E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

ДОЛИНСКИЙ Сергей Эрикович
Институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, д. 13/19, корп. 1Б, офис. 405
125412 Москва
тел.: (495) 485-9636
E-mail: dolser@energосyntax.com

ДОСУМОВ Кусман
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
тел.: (3272) 61-64-73
E-mail: tungatarova58@mail.ru

ДРОБАХА Григорий Сергеевич
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН
Ленинский проспект, 49
119991 Москва
тел.: (495) 1352060
E-mail: greg_flash@mail.ru

ДРОБАХА Е.А.
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 49
тел.: (495) 135-20-60
E-mail: greg_flash@mail.ru

ДРОЗДОВ Владимир Анисимович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 672216
E-mail: drozdov@ihcp1.oscsbras.ru

ДУДНИК Оксана Николаевна
ОАО «НПП Нефтехим»
ул. Захарова, 4
350007 Краснодар
тел.: (861) 267-80-31
E-mail: info@nefthim.ru

ЕГОРОВА Екатерина Владимировна
Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
просп. Вернадского, 86
117571 Москва
тел.: (495) 246 4823
E-mail: nhsigt@mitht.rssi.ru

ЕГОРОВА Светлана Робертовна
Казанский государственный
технологический университет
ул. Кремлевская, д. 18
420008 Казань
тел.: (8432) 315-346
E-mail: Segorova@rambler.ru

ЕЛУМЕЕВА Карина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-67-46
E-mail: yellowmeeva@mail.ru

ЕФИМОВ Михаил Николаевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554323
E-mail: efimov@ips.ac.ru

ЕФРЕМОВ Василий Николаевич
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности» (ОАО «НИАП»)
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск, Тульская обл.
тел.: (48762) 2-22-08
E-mail: niarpvne@niarp.novomoskovsk.ru

ЖИТНЕВ Юрий Николаевич
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 9
119992 Москва
тел.: (495) 9394168
E-mail: zhitnev@kge.msu.ru

ЗАЛОЗНАЯ Лариса Анатольевна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 939-19-56
E-mail: zaloznaya_larisa@mail.ru

ЗАХАРОВ Олег Николаевич
Ивановский государственный
химико-технологический университет
просп. Фридриха Энгельса, д. 7
153000 Иваново
тел.: (4932) 417940
E-mail: zaharov@isuct.ru

ЗАХАРЧЕНКО Николай Иванович
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского
Чкалова, 17
61070 Харьков, Украина
тел.: (38 0572) 44-23-58
E-mail: zakharni@mail.ru

ЗВЯГИН Владимир Николаевич

ООО "Термокем"
Первая, д. 16, к. 15
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 40-112
E-mail: thermochem@yandex.ru

ЗЕМЦОВ Лев Михайлович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554323
E-mail: lm@ips.ac.ru

ЗОЛОТОВСКИЙ Борис Петрович

ООО "ВНИИГАЗ"
п. Развилка, Ленинский район
742717 Московская область,
тел.: (495) 355-91-76
E-mail: iartemova@yandex.ru

ЗОТОВ Руслан Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309901
E-mail: ruslan806a@gorodok.net

ИВАНОВА Александра Степановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330 87 62
E-mail: iva@catalysis.nsk.su

ИВАНОВСКАЯ Мария Ивановна

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем БГУ
Ленинградская, 14
220030 Минск, Республика Беларусь
тел.: (375172) 008106
E-mail: ivanovskaya@bsu.by

ИЗААК Татьяна Ивановна

Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 420-783
E-mail: taina_i@mail.ru

ИЛЬИН Александр Александрович

Ивановский государственный
химико-технологический университет
просп. Ф. Энгельса, 7
153000 Иваново
тел.: (4932) 32-74-10
E-mail: ilyin@isuct.ru

ИЛЬИН Александр Павлович

Ивановский государственный химико-
технологический университет
153000 Иваново
просп. Ф. Энгельса, 7
тел.: (4932) 32-74-10
E-mail: ilyin@isuct.ru

ИЛЬИН Владимир Михайлович

ЗАО «Каучук»
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
тел.: (3473) 43-96-53
E-mail: czl@kauchuk-str.ru

ИЛЬЯСОВ Ильдар Равилевич

Казанский государственный
технологический университет
ул. Карла Маркса, д. 68
420015 Казань
тел.: (8432) 315-346
E-mail: kuvshinka06@mail.ru

ИСКАНДЯРОВ Ренат Руфаильевич

ОАО "Средневожский
научно-исследовательский институт
по нефтепереработке"
Главпочта
446200 Новокуйбышевск, Самарская область
тел.: (84635) 35-9-76
E-mail: sekr@svniinr.ru

ИСМАГИЛОВ Зинфер Решатович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 339 73 52
E-mail: zri@catalysis.ru

ИСМАИЛОВ Этибар Гамбат оглы

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30
AZ1025 Баку, Азербайджан
тел.: (99412) 4965145
E-mail: spinel@azeurotel.com

ИСУПОВА Любовь Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269603
E-mail: isupova@catalysis.ru

КАГАН Дмитрий Наумович

Объединенный институт
высоких температур РАН
ул. Ижорская, 13/19
125412 Москва
тел.: (495) 4859145
E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

КАЗАКОВ Валентин Валентинович
ЗАО "Северодонецкое объединение Азот"
ул. Пивоварова, 5
93400 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (06452) 4-43-42
E-mail: kazakov@azot.lg.ua

КАЗАКОВ Максим Олегович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 670314
E-mail: max@ihcp1.oscsbras.ru

КАЛИНИНА Валентина Юрьевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 673334
E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

КАЛИНКИН Петр Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-67-46
E-mail: kalinka@ngs.ru

КАЛИНЧЕНКО Федор Владимирович
ООО «НПК «АЛВИГО-КС»
ул. Пивоварова, 5-И 3/1
93403 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (0645) 71-23-16
E-mail: Kalin@alvigo.lg.ua

КАПУСТИН Владимир Михайлович
ОАО «ВНИПИнефть»
ул. Ф. Энгельса
32105005 Москва,
тел.: (495) 795-31-32
факс: (495) 795-31-31
E-mail: vkapustin@vniplineft.ru

КАРАСЕВА Татьяна Вячеславовна
ООО «НПК «АЛВИГО-КС»
ул. Пивоварова, 5-И 3/1
93403 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (0645) 71-36-77
E-mail: Karaseva@alvigo.lg.ua

КАРИМОВ Уктамжон Дехконбаевич
АК «Узнефтьмахсулот»
ул. Ф. Хожаева, 143
100125 Ташкент, Узбекистан
тел.: (99871) 169-16-26
E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

КАРПАЧЕВА Галина Петровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 955 42 55
E-mail: gpk@ips.ac.ru

КАРЫМОВА Рашида Хафизовна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 672616
E-mail: rashida@ihcp1.oscsbras.ru

КАСЬЯНОВА Лилия Зайнулловна
ЗАО «Каучук»
ул. Техническая, 14
453110 Стерлитамак
тел.: (3473) 43-96-53
E-mail: czl@kauchuk-str.ru

КЛИМОВ Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 333-34-73
E-mail: klm@catalysis.ru

КЛОЧКОВА Елена Александровна
ФГУП СПО "Аналитприбор"
ул. Бабушкина, д. 3
214034 Смоленск
тел.: (4812) 29-95-89
E-mail: Kharitonov_sn@bk.ru

КОКШАРОВ Сергей Александрович
Институт химии растворов РАН
ул. Академическая, 1
153045 Иваново
тел.: (4932) 33-62-61
E-mail: sva@isc-ras.ru

КОЛЕСНИКОВ Валентин Павлович
Невинномысский технологический институт
(филиал) ГОУ ВПО "Северо-Кавказский
государственный технический университет"
ул. Гагарина, 1
357108 Невинномысск
тел.: (86554) 70384
E-mail: info@nti.ncstu.ru; pelar_nti@mail.ru

КОПЫТОВА Ирина Ревмировна
ОАО "Тольяттиазот"
Поволжское шоссе, 32
445653 Тольятти
тел.: (8482) 290233
E-mail: fax-zavod@mail.ru

КОСКИН Антон Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269531
E-mail: ktony@ngs.ru

КОСМАМБЕТОВА Гульнара Радиевна
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31
03028 Киев, Украина
тел.: (38044) 5256775
E-mail: kosmambetova@yahoo.co.uk

КОСОВА Наталья Ивановна
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634034 Томск
тел.: (3822) 423944
E-mail: kosova@mail.tsu.ru

КОСОЛАПОВ Алексей Николаевич
ЗАО "Редкинский катализаторный завод"
Академика Варги, д. 36А
117133 Москва
тел.: (495) 4119425
E-mail: redk_catalys@bk.ru

КОТЕЛЬНИКОВ Георгий Романович
ОАО НИИ «Ярсинтез»,
просп. Октября, 88
150040 Ярославль
тел.: (4852) 27 56 77
E-mail: kotelnikov@yarsintez.ru; postprof@mail.ru

КРАВЦОВ Сергей Михайлович
ОАО «Пласткард»
ул. 40 лет ВЛКСМ, тер. ОАО «Каустик»,
корп. 43
400097 Волгоград
тел.: (8442) 40 67 79
E-mail: kk15@list.ru

КРЕЙКЕР Алексей Александрович
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 420-386
E-mail: kas854@mail.ru

КРУГЛЯКОВ Василий Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 32-69-604
E-mail: krugl@catalysis.ru

КРУТЬКО Николай Павлович
Институт общей и неорганической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 9
220072 Минск, Республика Беларусь
тел.: (37517) 284-27-23
E-mail: secretar@igic.bas-net.by

КРУТЬКО Эльвира Тихоновна
Белорусский государственный
технологический университет
ул. Свердлова, 13а
220030 Минск, Республика Беларусь
тел.: (37517) 2275738
E-mail: ioch@igic.bas-net.by

КРЫЛОВ Валерий Александрович
ООО "ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез"
ул. Промышленная, 84
614055 Пермь
тел.: (342) 2202198
E-mail: szaozyorova@npz.perm.lukoil.com

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич
Институт химии и химической
технологии СО РАН
Академгородок
660036 Красноярск
тел.: (3912) 494894
E-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru

КУЗНЕЦОВА Светлана Алексеевна
Институт химии и химической
технологии СО РАН
Академгородок
660036 Красноярск
тел.: (3912) 495481
E-mail: ksa@icct.ru

КУЗНЕЦОВА Татьяна Георгиевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269-559
E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

КУЛЕШОВА Татьяна Анатольевна
ООО "ВНИИГАЗ"
пос. Развилка, Ленинский р-он
142717 Московская обл.
тел.: (495) 355-91-57
E-mail: T_Kuleshova@vniigaz.gazprom.ru

КУЛИКОВСКАЯ Нина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
E-mail: selen@ catalysis.nsk.su

КУЛУМБЕГОВ Руслан Владимирович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
E-mail: rkulumbegov@inbox.ru

КУЛЬКО Евгения Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269578
E-mail: kulko@catalysis.nsk.su

КУРИНА Лариса Николаевна

Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 426312
E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

КУСТОВА Галина Павловна

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
просп. Мира, 37
607188 Саров, Нижегородская обл.
тел.: (83130) 20519
E-mail: lebedeva@patent.vniief.ru

КУЩ Сергей Дмитриевич

Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Семенова, 1
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 21200
E-mail: ksd@icp.ac.ru

КУЮНКО Нина Сергеевна

Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка
просп. Семенова, 1
тел.: (49652) 21200
E-mail: ksd@icp.ac.ru

ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 67-33-32
E-mail: lavr@ihcp1.oscsbras.ru

ЛАМБЕРОВ Александр Адольфович

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, д. 18
420008 Казань
тел.: (8432) 315-346
E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru

ЛЕБЕДЕВА Ольга Евгеньевна

Белгородский государственный университет
Победы, 85
308015 Белгород
тел.: (4722) 301162
E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

ЛЕПИЛОВА Ольга Владимировна

Институт химии растворов РАН
ул. Академическая, 1
153045 Иваново
тел.: (4932) 33-62-61
E-mail: sva@isc-ras.ru

ЛЕРМОНТОВ Анатолий Сергеевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554271
E-mail: lermontov@ips.ac.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 67 04 50
E-mail: val@ihcp1.oscsbras.ru

ЛИЦИНЕР Иосиф Израилевич

Институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, д. 13/19, корп. 1Б, офис. 405
125412 Москва
тел.: (495) 485-9636
E-mail: lii@energostop.com

МАГАЕВ Олег Валерьевич

Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
тел.: (3822) 42-03-86
E-mail: mov_26@mail.ru

МАКСИМОВ Юрий Михайлович

Отдел структурной макрокинетики
Томский научный центр СО РАН
просп. Академический, 10/3
634021 Томск
тел.: (3822) 492702
E-mail: maks@fisman.tomsk.ru

МАЛАХОВА Ирина Васильевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269486
тел.: mira@catalysis.ru

МАЛОВА Ольга Васильевна

Институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, д. 13/19, корп. 1Б, офис. 405
125412 Москва
тел.: (495) 485-9636
E-mail: mov@energostop.com

МАЛЫШЕВ Александр
Inorganic Speciality Chemicals, SASOL
GERMANY GmbH
D-20537 Hamburg
Anckelmannsplatz 1
тел.: +49 (0) 40 63684 1244
E-mail: alexander.malyschew@de.sasol.com

МАРГУЛИС Наталья Игоревна
Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
просп. Вернадского, 86
117571 Москва
тел.: (495) 246 4823
E-mail: margoulis-natali@mail.ru

МАРТЫНОВА Галина Сергеевна
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30
AZ1025 Баку, Азербайджан
тел.: (99450) 3671318
E-mail: martgs@rambler.ru

МАШКОВСКИЙ Игорь Сергеевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47, ГСП-1
119991 Москва
Факс: (495) 1355328
E-mail: igormash@gmail.com

МЕДВЕДЕВ Дмитрий Александрович
ООО "Щёлковский катализаторный завод"
ул. Заводская, д. 2
141100 Щёлково
тел.: (495) 745-05-52
E-mail: scat2006@yandex.ru

МЕЛЬГУНОВ Максим Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330 92 55
E-mail: max@catalysis.nsk.su

МИХАЙЛЕНКО Елена Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330 87 67
E-mail: milena@catalysis.ru

МИХАЙЛОВСКИЙ Сергей Викторович
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(Технический университет)
Московский проспект, д. 26
190013 Санкт-Петербург
тел.: (812) 495-74-86
E-mail: mikhailovsky83@mail.ru

МОИСЕЕВ Илья Иосифович
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский проспект, 31
119991 Москва
тел.: (495) 9521203
E-mail: iimois@igic.ras.ru

МОИСЕЕВ Михаил Михайлович
Новомосковский институт РХТУ
им. Д.И. Менделеева
ул. Дружбы, 8
301650 Новомосковск
тел.: (48762) 61646
E-mail: mm17@rambler.ru

МОЛЧАНОВ Виктор Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309553, 3309901
E-mail: molchanov@catalysis.ru

МОЛЧАНОВ Владимир Петрович
Тверской государственный
технический университет
наб. Афанасия Никитина, 22
170026 Тверь
тел.: (4822) 449348
E-mail: science@science.tver.ru

МОРОЗОВ Лев Николаевич
Ивановский государственный
химико-технологический университет
просп. Ф. Энгельса, 7
153000 Иваново
тел.: (4932) 32-74-10
E-mail: morozov@isuct.ru

МУРАШКЕВИЧ Анна Николаевна
Белорусский государственный
технологический университет
ул. Свердлова, 13а
220050 Минск, Республика Беларусь
тел.: (+375172)260282
E-mail: man@bstu.unibel.by

МУТАС Инна Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 326 96 06
E-mail: mutas@catalysis.ru

МУХТАРОВА Гюльбеніз Сиявуш
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
AZ1001 Баку, Азербайджан
просп. Ходжалы, 34
тел.: +994124907026
E-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

НАВАЛИХИНА Марина Дмитриевна

Объединенный институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, 13/19
125412 Москва
тел.: (495) 4859145
E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

НАРТОВА Анна Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 326 95 25
E-mail: nartova@catalysis.ru

НИКИТИНА Анжелика Владимировна

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 673332
E-mail: dvk@ihcp1.oscsbras.ru

НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич

Самарский государственный технический университет
ул. Молодогвардейская, 244
443091 Самара
тел.: (846) 2423580
E-mail: pavel_nikulshin@mail.ru

НОСКОВ Александр Степанович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-68-78
E-mail: noskov@catalysis.ru

ОВЧИННИКОВ Вячеслав Дмитриевич

ОАО "Тольяттиазот"
Поволжское шоссе, 32
445653 Тольятти
тел.: (8482) 290233
E-mail: fax-zavod@mail.ru

ОВЧИННИКОВА Ирина Георгиевна

Институт органического синтеза УрО РАН
С. Ковалевской, 22
620219 Екатеринбург
тел.: (343) 362-32-31
E-mail: iov@ios.uran.ru

ОЛЕКСЕНКО Людмила Петровна

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64
01033 Киев, Украина
тел.: (38044) 239-32-28
E-mail: olexludmil@ukr.net

ОСТРОВСКИЙ Николай Михайлович

Hipol a.d.
Industrijska zona
25250 Odzaci, Serbia
тел.: 381 25 464 760
E-mail: ostrovski@hipol.com

ОСТРОУШКО Александр Александрович

Уральский государственный университет
им. А.М. Горького
просп. Ленина, 51
620083 Екатеринбург
тел.: (343) 251 79 27
E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

ОХЛОПКОВА Людмила Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3331606
E-mail: mila65@catalysis.ru

ПАНИН Александр Алексеевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 955 41 97
E-mail: panin@ips.ac.ru

ПАНКИНА Галина Викторовна

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, строение 3, ГСП-2,
химический факультет
119992 Москва
тел.: (495) 939 49 13
E-mail: pankina@kge.msu.ru

ПАРАХИН Олег Афанасьевич

ОАО "Алтайская краевая расчетная палата"
просп. Социалистический, 87
656049 Барнаул
тел.: (3852) 36-74-49
E-mail: parakhin@altline.ru; akrp@altline.ru

ПАРПУЦ Олег Игоревич

ОАО "ВНИИНефтехим"
Железнодорожный просп., 40
192148 Санкт-Петербург
тел.: (812) 560-67-74
E-mail: Parp@ Rambler.ru

ПАХОМОВ Николай Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-9901
E-mail: pakhomov@catalysis.ru

ПЕТЬКОВ Владимир Ильич
Нижегородский госуниверситет
им. Н.И. Лобачевского
просп. Гагарина, 23
603950 Нижний Новгород
тел.: (831) 4656206
E-mail: petkov@uic.nnov.ru

ПЕШКОВА Лариса Викторовна
Невинномысский технологический институт
(филиал) ГОУ ВПО "Северо-Кавказский
государственный технический университет"
ул. Гагарина, 1
357108 Невиномысск
тел.: (86554) 70384
E-mail: info@nti.nestu.ru; pelar_nti@mail.ru

ПИМЕРЗИН Андрей Алексеевич
Самарский государственный
технический университет
Молодогвардейская, 244
443100 Самара
тел.: (846) 2784303
E-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

ПЛАТОНОВ Олег Иванович
ООО "Институт Гипроникель"
195220 Санкт-Петербург
Гражданский проспект, 11
тел.: (812) 335-31-47
E-mail: oipla@nikel.spb.su

ПЛЕШАКОВА Нина Александровна
ОАО "Средневожский
научно-исследовательский институт
по нефтепереработке"
Главпочта
446200 Новокуйбышевск, Самарская область
тел.: (84635) 35-9-47
E-mail: sekr@svniinr.ru

ПОКУСАЕВА Яна Андреевна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (499) 1356426
E-mail: yana_pokusaeva@inbox.ru

ПОЛУБОЯРЦЕВ Дмитрий Сергеевич
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30, ХТФ, ХТТ
634050 Томск
тел.: (3822) 563-443
E-mail: ied@zmail.ru

ПОРСИН Андрей Викторович
Уральский электрохимический комбинат
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская обл.,
тел.: (34370) 53178
E-mail: miv88@ueip.ru

ПОТАПОВА Светлана Николаевна
ООО "Объединенный центр
исследований и разработок"
Ленинский просп., 55/1, стр. 2
119333 Москва
тел.: (495) 730-61-01
E-mail: PotapovaSN@yrd.ru

ПУГАЧЕВА Елена Викторовна
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН
Институтская, 8
142432 Черноголовка
E-mail: help@ism.ac.ru

ПЫРЯЕВ Павел Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 339 7353
E-mail: pyrjaev@fir.catalysis.ru

РАБИНОВИЧ Георгий Лазаревич
ОАО "ВНИИНефтехим"
Железнодорожный просп., 40
192148 Санкт-Петербург
тел.: (812) 568-14-73
E-mail: rabinovitch2001@mail.ru

РАБУШКА Елена Александровна
ОАО "Могилёвхимволокно"
просп. Шмидта, 300
212035 Могилёв
тел.: (375 0222) 499301
E-mail: rabushka@khimvolokno.by

РАДКЕВИЧ Валентина Зеноновна
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, д. 13
220074 Минск, Республика Беларусь
тел.: (37517) 2842-045
E-mail: radkevich_vz@ifoch.bas-net.by

РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна
ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск, Иркутская обл.
тел.: (3951) 577-194, 577-932
E-mail: ReznichenkoID@yukos.ru

РОВЕНСКАЯ Светлана Анатольевна
ОАО "Омскнефтехимпроект"
просп. Мира, 19а
644029 Омск
тел.: (3812)285545
E-mail: bersw1@yandex.ru

РОМЕНСКИЙ Александр Владимирович
ЗАО "Северодонецкое объединение Азот"
ул. Пивоварова, 5
93400 Северодонецк
тел.: (06452) 71-22-85
E-mail: ntc@azot.lg.ua

РОЩЕНКО Ольга Сергеевна

ОАО "Тольяттиазот"
445653 Тольятти
Поволжское шоссе, 32
тел.: (8482) 290621
E-mail: af.olga@mail.ru

РУДНЕВ Владимир Сергеевич

Институт химии ДВО РАН
690022 Владивосток
просп. 100 лет Владивостоку, 159
тел.: (4232) 759177
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

САБИРОВА Залия Амировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3308356
E-mail: sabirova@catalysis.ru

СЕДНЕВА Татьяна Андреевна

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН
ул. Ферсмана, д. 26а, Академгородок
184200 Апатиты, Мурманская обл.
тел.: (81555) 79-537
E-mail: sedneva@chemy.kolasc.net.ru

СЕДОВ Игорь Владимирович

Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Семенова, 1
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 21249
E-mail: isedov@icp.ac.ru

СЕМИОНОВА Елена Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269739
E-mail: yelenasem@catalysis.ru

СЕРЕГИНА Людмила Константиновна

ОАО "Новомосковский институт азотной
промышленности"
301650 Новомосковск
ул. Кирова, 11
тел.: (48762) 2-26-80
E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

СИГАЕВА Светлана Сергеевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 672275
E-mail: s_in_cube@mail.ru

СИМЕНЦОВА Ирина Ивановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309-109
E-mail: sii@catalysis.nsk.su

СИМОНОВ Александр Дмитриевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 330-96-82
E-mail: simonov@catalysis.ru

СИНИЦИН Сергей Александрович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра химической технологии
углеродных материалов
Миусская площадь, д. 9
125047 Москва
тел.: (499) 9788716
E-mail: htum@muctr.edu.ru

СКОРБ Екатерина Владимировна

Беларуский Государственный Университет
ул. Ленинградская, 14
220030 Минск, Республика Беларусь
тел.: (375296) 384939
E-mail: katjaskorb@mail.ru

СКУДИН Валерий Всеволодович

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, 9
125047 Москва
тел.: (499) 978-88-39
E-mail: skudin@muctr.edu.ru

СЛАВИНСКАЯ Елена Марковна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
(383) 330-67-51
E-mail: lesla@catalysis.ru

СМИРНОВ Николай Николаевич

Ивановский государственный
химико-технологический университет
Проспект Ф. Энгельса, 7
153000 Иваново
тел.: (4932) 32-74-10
E-mail: ilyin@isuct.ru

СМИРНОВА Ирина Владимировна

Ивановский государственный химико-
технологический университет
просп. Ф. Энгельса, 7
153000 Иваново
тел.: (4932)-327397
E-mail: physchem@isuct.ru

СМОЛИКОВ Михаил Дмитриевич

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 673334
E-mail: smolikov@ihcp1.oscsbras.ru

СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309789
E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

СОБЯНИН Владимир Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309306
E-mail: sobyanin@catalysis.ru

СОЗОНТОВ Виктор Игнатьевич

ЗАО "Северодонецкое объединение Азот"
ул. Пивоварова, 5
93400 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (06452) 71-40-36
E-mail: ntc@azot.lg.ua

СОЛОВЬЕВ Сергей Александрович

Институт физической химии
им. Л.П. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31
03039 Киев, Украина
тел.: (38044) 525-6670
E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

СОЛОМОНИК Игорь Григорьевич

ООО "Объединённый центр
исследований и разработок"
Ленинский просп., 55/1, стр. 2
119333 Москва
тел.: (495) 7306101*229
E-mail: SolomonikIG@yrd.ru

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел./факс: (383) 330-62-97
E-mail: star@catalysis.ru

СТАХЕЕВ Александр Юрьевич

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 135-6342
E-mail: st@ioc.ac.ru

СТРЕЛЬНИКОВ Евгений Александрович

Невинномысский технологический институт
(филиал) ГОУ ВПО "Северо-Кавказский
государственный технический университет"
ул. Гагарина, 1
357108 Невинномысск
тел.: (86554) 70384
E-mail: info@nti.ncstu.ru; pelar_nti@mail.ru

СУВОРИН Александр Викторович

Технологический институт
Востокукраинского национального
университета им. В. Даля
просп. Советский, 59-а
93400 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (06452) 2-89-82
E-mail: tnve_kaf@sti.lg.ua

СУТОРМИНА Елена Федоровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
E-mail: selenac@catalysis.nsk.su

СУХАНОВ Максим Викторович

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
просп. Гагарина, 23, химический факультет
603950 Нижний Новгород
E-mail: smv@mail.nnov.ru

ТАГИЕВ Дильгам

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
просп. Ходжалы, 30
AZ1025 Баку, Азербайджан
тел.: (99412) 495-3952
E-mail: dtagiyevev@hotmail.com

ТАЛЫШИНСКИЙ Рашид Мусаевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554271
E-mail: talyshinsky@list.ru

ТАРАРЫШКИН Михаил Викторович

Московское представительство компании
«Джонсон Матти плк.» (Великобритания)
ул. Ильинка, 3/8, стр. 5, офис 308
109012 Москва
тел.: (495) 921 2100
E-mail: michael.tararyshkin@matthey.com

ТАРАСОВ Вадим Юрьевич

Технологический институт
Востокукраинского национального
университета им. В. Даля
просп. Советский, 59-а
93400 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (06452) 28814
E-mail: vatarasov@rambler.ru

ТВЕРИТИНОВА Евгения Александровна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 9
119992 Москва
тел.: (495) 9394168
E-mail: tver@kge.msu.ru

ТИМЧЕНКО Вера Евгеньевна
ОАО «НПП Нефтехим
ул. Захарова, 4
350007 Краснодар
тел.: (861) 267-80-31, доб. 111
E-mail: info@nefthim.ru

ТКАЧЕНКО Илья Сергеевич
Научно-внедренческая фирма «ТИМИС»,
ул. Вильнюсская, д. 4, п. 328
117574 Москва
тел./факс: (495) 421-13-70,
(495) 421-13-78

ТКАЧЕНКО Сергей Николаевич
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495)939-19-56
E-mail: zaloznaya_larisa@mail.ru

ТОМИНА Наталья Николаевна
Самарский государственный
технический университет,
кафедра «Химическая технология
переработки нефти и газа»
Молодогвардейская, 244
443100 Самара
тел.: (846) 242-35-80
E-mail: tominann@yandex.ru

ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филиппович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 955-42-71
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ТРУСОВА Елена Алексеевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 954 2275
E-mail: trusova@ips.ac.ru

ТРУТНЕВ Николай Степанович
Московский государственный университет
инженерной экологии
ул. Старая Басманная, 21/4
105066 Москва
тел.: (495) 267-10-66
E-mail: trutnev@msuie.ru

ТУКТИН Балга Туктеевич
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
тел.: (7272) 91-68-26
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

ТУМАБАЕВ Нурмухаммед Жашанович
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
E-mail: alima@nursat.kz

ТУНГАТАРОВА Светлана Александровна
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
Министерства образования и науки
Республики Казахстан
ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан
тел.: (3272) 91-66-32
E-mail: tungatarova58@mail.ru

ТЮЛЬПИНОВ Дмитрий Александрович
Технологический институт
Восточноукраинского национального
университета им. В. Даля
просп. Советский, 59-а
93400 Северодонецк, Луганская обл., Украина
тел.: (06452) 2-89-75
E-mail: tnve_kaf@sti.lg.ua

ФЕДОРОВА Марина Леонидовна
ОАО «НПП Нефтехим
ул. Захарова, 4
350007 Краснодар
тел.: (861) 267-80-43
E-mail: info@nefthim.ru

ФЕДОРОВА Ольга Васильевна
Институт органического синтеза УрО РАН
Большакова, 22/4
620041 Екатеринбург
тел.: (343) 3623058
E-mail: fedorova@ios.uran.ru

ХАЛАМЕЙДА Светлана Вячеславовна
Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 13
03164 Киев, Украина
тел.: (38044) 4527376
E-mail: VPO@ispe ldc.net

ХАЛЬЗОВ Павел Иванович
ООО "Термокем"
ул. Первая, д. 15., к. 16
142432 Черноголовка
тел.: (49652) 40-112
E-mail: thermochem@yandex.ru

ХАМИНЕЦ Сергей Георгиевич
Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск
Республика Беларусь
тел.: (37517) 284-20-40
E-mail: holyfreezer@gmail.com

ХАРИНА Ирина Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 32-69-604
E-mail: Kharina@catalysis.ru

ХАРЛАМПИДИ Харламбий Эвклидович
Казанский государственный
технологический университет
ул. Карла Маркса, 68
420015 Казань
тел.: (8432) 314352
E-mail: karalin@yandex.ru

ХАСИН Александр Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3309109
E-mail: aakhassin@catalysis.ru

ЦВЕТКОВ Олег Николаевич
ОАО «ВНИИ НП»
ул. Авиамоторная, 6
111116 Москва
тел.: (495) 361-11-51, 361-27-10
E-mail: raom@rambler.ru

ЦЕЛЮТИНА Марина Ивановна
ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
665830 Ангарск, Иркутская обл.
тел.: (3951) 578-128, 577-932
E-mail: TselyutinaMI@yukos.ru

ЧЕКАНЦЕВ Никита Витальевич
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30, ХТФ, ХТТ
634050 Томск
тел.: (3822)-563-443
E-mail: domik86nik@mail.ru

ЧЕРЕЗОВА Елена Николаевна
Казанский государственный
технологический университет
ул. Карла Маркса, 68
420015 Казань
тел.: (8432)314214
E-mail: cherezove@rambler.ru

ЧЕРНЫШЕВ Константин Игоревич
ЗАО "Промышленные катализаторы"
пос. Никуличи
391000 Рязань
тел.: (4912) 90 58 36
E-mail: vmarkina@promcatalys.ru;
kichernyshev@promcatalys.ru

ЧЕСНОКОВ Владимир Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269792
E-mail: chesn@catalysis.ru

ЧИЖИК Мария Дмитриевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 326-94-77
E-mail: chijik@catalysis.ru

ЧИРКОВА Ольга Алексеевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
тел.: (3812) 670411
E-mail: baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

ШАБАЛИН Леонид Иванович
Сибирский научно-исследовательский институт
геологии, геофизики и минерального сырья
ул. Потанинская, 6
630099 Новосибирск
тел.: (383) 221-41-14
E-mail: fis61@lnsk.ru

ШАКУН Александр Никитович
ОАО «НПП Нефтехим»
ул. Захарова, 4
350007 Краснодар
тел.: (861) 267-80-42
E-mail: info@nefthim.ru

ШАРКИНА Валентина Ивановна
ОАО "Новомосковский институт азотной
промышленности"
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
тел.: (48762) 2-26-80
E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

ШАРОВА Екатерина Сергеевна
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30, ХТФ, ХТТ
634050 Томск
тел.: (3822) 563-443
E-mail: sharova@sibmail.com

ШАТОХИНА Елена Владимировна
Химический институт им. А.М. Бутлерова
при КГУ
Подаметьевская, д. 41
420046 Казань
тел.: (8432) 315346
E-mail: Lena.kat.2007@rambler.ru

ШАЧЕНКОВА Лариса Николаевна
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск
Республика Беларусь
тел.: (37517) 80172, 841637
E-mail: shachenkova@gmail.com

ШАШКОВА Татьяна Константиновна
Институт физической химии
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31
03028 Киев, Украина
тел.: (+38044) 5256775
E-mail: tatianaukr@ukr.net

ШИШКИН Николай Яковлевич
Белорусский государственный
технологический университет
ул. Свердлова, 13 А
220050 Минск, Республика Беларусь
тел.: (+375172) 260282
E-mail: n1@tut.by

ШМИДТ Александр Федорович
Иркутский государственный университет
ул. Карла Маркса, 1
664003 Иркутск
тел.: (3952) 42 68 56
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

ШУВАЕВА Мария Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 326-94-10
E-mail: mas@catalysis.ru

ШУЛЯКА Светлана Евменовна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, д. 9
125047 Москва
тел.: (499) 9788839
E-mail: htum@muctr.edu.ru

ШУТИЛОВ Алексей Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
тел.: (383) 3269796
E-mail: alshut@mail.ru

ЮНУСОВ Мирахмад Пулатович
Узбекский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
Академгородок, ул.Ф. Ходжаева, 40
100125 Ташкент, Узбекистан
тел.: (99871) 262-59-25
E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

ЮНУСОВ Элбек Мирзакабулович
Узбекский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
ул. Ф. Ходжаева, 40
100125 Ташкент, Узбекистан
тел.: (99871) 262-59-25
E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

ЮРЬЕВ Егор Михайлович
Томский политехнический университет
просп. Ленина, 30, ХТФ, ХТТ
634050 Томск
тел.: (3822) 563-443
E-mail: emyu@sibmail.com

ЯКИМОВА Марина Сергеевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29, ГСП-1
119991 Москва
тел.: (495) 9554271
E-mail: tjgik@mail.ru

ЯКОВЛЕВА Ирина Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
E-mail: irga@catalysis.ru

ЯХВАРОВ Дмитрий Григорьевич
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088 Казань
ул. Арбузова, 8
тел.: (8432) 734893
E-mail: yakhvar@iopc.knc.ru

СОДЕРЖАНИЕ II ТОМА

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	5
СЕКЦИЯ I НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ	
СД-I-1 Абаев В.Т., Сабанов В.Х., <u>Чигорина Т.М.</u> , Арутюнянц А.А. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-ЛИГАНДАМИ – НОВЫЙ ТИП КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ	7
СД-I-2 <u>Алтынбекова К.А.</u> , Жармагамбетова А.К., Омаров Д.Т. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЯХ	9
СД-I-3 <u>Артемова И.И.</u> , Зинченко Т.О., Пантелеев Д.В., Молчанов С.А., Золотовский Б.П. ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА «КЛАУС» НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	11
СД-I-4 <u>Байрачная Т.Н.</u> , Веды М.В., Сахненко Н.Д. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СПЛАВА Co-W В ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ	13
СД-I-5 Бакаев А.Я. О ДИСПЕРСНОСТИ ВЕЩЕСТВ	15
СД-I-6 <u>Бахтадзе В.Ш.</u> , Мосидзе В.П., Джанджгава Р.В., Картвелишвили Д.Г. Co-Mn-КАТАЛИЗАТОРЫ НА АЛЮМОКАЛЬЦИЕВОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	17
СД-I-7 <u>Бирюкова Е.Н.</u> , Горяинова Т.И., Яшина О.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Воронина З.Д. ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ C₂-C₄ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА	19
СД-I-8 Богомазова Н.В., Комар Д.М., <u>Шишкин Н.Я.</u> , Мирончик Е.В. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИСУЛЬФИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ	21
СД-I-9 <u>Васильева М.С.</u> , Руднев В.С., Устинов А.Ю., Складенко О.Е., Кондриков Н.Б. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ni-, Cu – СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ	23
СД-I-10 Витер В.Н. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ZrO₂/SiO₂	25
СД-I-11 <u>Гартман В.Л.</u> , Сухоручкина Л.А., Боевская Е.А., Шкитина В.И. ДИНАМИКА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДА ЦИНКА В ПРОМЫШЛЕННОМ ПОГЛОТИТЕЛЕ СЕРОВОДОРОДА	27
СД-I-12 <u>Гильмундинов Ш.А.</u> , Сасыкова Л.Р., Досумов К., Налибаева А.М., Бунин В.Н. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА	29
СД-I-13 Графутин В.И., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В., Тимошенков Ал.С., <u>Прокопьев Е.П.</u> , Тимошенков Ан.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	31

СД-І-14	<u>Григорьева Н.Г.</u> , Бубеннов С.В., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.	
	РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ВИНЛАРЕНОВ И α-ОЛЕФИНОВ	33
СД-І-15	<u>Данилова М.М.</u> , Сабирова З.А., Кириллов В.А., Кузин Н.А., Зайковский В.И., Кригер Т.А., Рудина Н.А.	
	НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛЕНТОЧНОГО ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ	34
СД-І-16	<u>Данов С.М.</u> , Сулимов А.В., Федосов А.Е., <u>Овчаров А.А.</u> , Сулимова А.В., Лунин А.В.	
	ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	36
СД-І-17	<u>Долинская Р.М.</u> , <u>Крутько Э.Т.</u> , Галеева Ж.Н., Щербина Е.И., Прокопчук Н.Р.	
	МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	38
СД-І-18	<u>Дробаха Г.С.</u> , <u>Дробаха Е.А.</u> , Солнцев К.А.	
	СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СУСПЕНЗИОННЫМ МЕТОДОМ	40
СД-І-19	<u>Дуплякин В.К.</u> , <u>Бакланова О.Н.</u> , <u>Чиркова О.А.</u> , Войтенко Н.Н., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А.	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТА НИКЕЛЯ, ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ И МЕТАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	41
СД-І-20	<u>Захаров О.Н.</u> , <u>Прокофьев В.Ю.</u> , <u>Ильин А.П.</u>	
	ПРИГОТОВЛЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	43
СД-І-21	<u>Ивановская М.И.</u>	
	ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	44
СД-І-22	<u>Ивановская М.И.</u> , <u>Котиков Д.А.</u> , <u>Фролова Е.В.</u> , <u>Садыков В.А.</u>	
	СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ	46
СД-І-23	<u>Ильин А.А.</u> , <u>Ильин А.П.</u> , <u>Курочкин В.Ю.</u> , <u>Смирнов Н.Н.</u>	
	РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ	48
СД-І-24	<u>Кальчук Н.С.</u> , <u>Космамбетова Г.Р.</u> , <u>Диденко О.З.</u> , <u>Стрижак П.Е.</u>	
	ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ CuO/ MgO КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO	50
СД-І-25	<u>Каримов У.Д.</u> , <u>Молодоженко Т.Б.</u> , <u>Юнусов Э.М.</u> , <u>Юнусов М.П.</u>	
	ГЕНЕЗИС ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	52

СД-1-26	Конделинская Т.И., Баранов А.М., <u>Клочкова Е.А.</u> , Федосеенков Д.А. ЭЛЕКТРОДЫ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР	54
СД-1-27	<u>Коштыл Ю.М.</u> , Ищенко О.М., Малков А.А., Малыгин А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ТИТАНОКСИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА	56
СД-1-28	Круглова М.А., Ярошенко М.П., <u>Голосман Е.З.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ	58
СД-1-29	<u>Куликовская Н.А.</u> , Исупова Л.А., Сутормина Е.Ф., Марчук А.А., Плясова Л.М. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ Mn-ЗАМЕЩЕННОЙ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ	60
СД-1-30	Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., <u>Макаревич К.С.</u> , Чигрин П.Г. МЕДНО-МОЛИБДАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ САЖИСТОГО УГЛЕРОДА	61
СД-1-31	<u>Маргулис Н.И.</u> , Егорова Е.В. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ, ОТ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА	63
СД-1-32	Мирончик Е.В., <u>Шишкин Н.Я.</u> , Богомазова Н.В. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ОКСИДА ТИТАНА И ГЕТЕРОСТРУКТУР TiO₂-CdS	65
СД-1-33	<u>Мурашкевич А.Н.</u> , Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Рабушка Е.А. КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ – КАТАЛИЗАТОР ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	67
СД-1-34	<u>Никулин М.В.</u> , Воскобойников А.З. НОВОЕ СЕМЕЙСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ	68
СД-1-35	<u>Охлопкова Л.Б.</u> , Лисицын А.С., Шалагина А.Е., Исмагилов З.Р. СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА, НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ С НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	70
СД-1-36	Пашков В.В., <u>Голинский Д.В.</u> , Удрас И.Е., Белый А.С. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ (ПРОЦЕСС БИФОРМИНГ)	72
СД-1-37	<u>Пылинина А.И.</u> , Ягодовская Т.В., Михаленко И.И. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АРГОНА КАК СПОСОБ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Cu/NaZr₂(PO₄)₃	74
СД-1-38	Рустамов М.И., <u>Абадзаде Х.И.</u> , Исмаилов Э.Г. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ	76

СД-І-39	Сафаров Р.З., <u>Тумабаев Н.Ж.</u> , Селенова Б.С. РАЗРАБОТКА НАНЕСЕННОГО ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНОГО МАРГАНЦЕВОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ	78
СД-І-40	<u>Седов И.В.</u> , Матковский П.Е., Махаев В.Д., Руссиян Л.Н., Старцева Г.П., Чуркина В.Я. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЦИРКОНИЯ И ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ЕГО ОСНОВЕ	80
СД-І-41	<u>Семионова Е.В.</u> , Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Чесалов Ю.А., Довлитова Л.С., Рогов В.А. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ	82
СД-І-42	<u>Скорб Е.В.</u> , Шукин Д.Г., Свиридов Д.В. ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ ИНКОРПОРИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО TiO₂ В ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ SiO_x:ZrO_x	84
СД-І-43	<u>Смирнов Н.Н.</u> , Ильин А.П. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ	86
СД-І-44	<u>Соколов А.С.</u> , Пушинов А.С., Лагуткин М.Г. БЛОЧНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА	88
СД-І-45	<u>Соловьев С.А.</u> , Губарени Е.В., Курилец Я.П. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	90
СД-І-46	<u>Суханов М.В.</u> , Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАТРИЙ ЦИРКОНИЙ ФОСФАТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА	92
СД-І-47	<u>Тагиев Д.Б.</u> , Стариков Р.В. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТ-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, В КОНВЕРСИИ Н-БУТАНА	94
СД-І-48	Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., <u>Кузнецов Б.Н.</u> МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ	96
СД-І-49	Ткаченко С.Н., <u>Залозная Л.А.</u> , Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Лунин В.В., <u>Голосман Е.З.</u> , Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Трошина В.А. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД	98
СД-І-50	Томина Н.Н., <u>Пионерзин А.А.</u> , Плешакова Н.А., Гыщенко В.А., Цветков В.С. АКТИВНЫЕ В ГИДРИРОВАНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ Al-Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНИХ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ	99
СД-І-51	Федорова О.В. НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА КОРИНФАРА	101

СД-1-52	<u>Хаминец С.Г.</u> , Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Егиазаров Ю.Г. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ ПРЕКУРСОРА	103
СД-1-53	Хитев А.В., <u>Пугачева Е.В.</u> , Борщ В.Н., Щербаков В.А. ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ БЛОКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ СВС	105
СД-1-54	<u>Царев А.А.</u> , Воскобойников А.З. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКИЛ- И АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВ	107
СД-1-55	Чесноков Н.В., Шендрик Т.Г., Микова Н.М., Иванченко Н.М., <u>Кузнецов Б.Н.</u> ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА СОСТОЯНИЕ И ГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННОГО ПАЛЛАДИЯ	109
СД-1-56	<u>Шаймарданов А.С.</u> , Кольцова Э.М., Козлов А.И., Женса А.В., Нефедова Н.В., Михайличенко А.И. СОЗДАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ВПЯМ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ	111
СД-1-57	<u>Шаченкова Л.Н.</u> , Черчес Б.Х., Ермоленко Е.Н., Пинчук Л.С., Егиазаров Ю.Г. КРУПНОГРАНУЛИРОВАННЫЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА	113
СД-1-58	<u>Шашкова Т.К.</u> , Орлик С.Н. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СЕРОУСТОЙЧИВОСТЬ И СТОЙКОСТЬ К ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЮ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА	115
СД-1-59	<u>Шишкин Н.Я.</u> , Мачалина М.В., Богомазова Н.В., Мирончик Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ОКСОСУЛЬФИДОВ ВОЛЬФРАМА	117
СД-1-60	Шишмаков А.Б., <u>Микушина Ю.В.</u> , Агеев М.А., Петров Л.А. КОМПОЗИЦИОННЫЙ УГЛЕРОДКРЕМНЕЗЕМНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	119
СД-1-61	<u>Шутилов А.А.</u> , Зенковец Г.А., Соболев В.И., Паукштис Е.А., Бобрин А.С. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ Pt В Pt/Ce-TiO₂ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ФОРМЫ АДсорбЦИИ СО И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДА	121
СД-1-62	<u>Юнусов Э.М.</u> , Лавошников В.В., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б., Каримов У.Д., Юнусов М.П. РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ И КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БАЗОВЫХ МАСЕЛ ИЗ ДИСТИЛЛЯТОВ УЗБЕКСКИХ НЕФТЕЙ	124
СД-1-63	<u>Якимова М.С.</u> , Лермонтов А.С., Полежаева О.С., Иванов В.К., Третьяков В.Ф. ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕРИЯ	127

СЕКЦИЯ II ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРОИЗВОДСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ

СД-II-1	<u>Аббасов Я.А., Исмаилова З.Я., Османов Н.С., Мартынова Г.С., Исмаилов Э.Г.</u> КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНО-, БИ-, ГЕКСАЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ МЕТАНА	130
СД-II-2	<u>Авина С.И., Лобойко А.Я., Гончаров И.И., Микиша Г.В.</u> СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ПЛАТИНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	132
СД-II-3	<u>Алексеева Е.В., Баженов Ю.П., Ильин В.М., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И., Сайфуллина А.А.</u> РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА В МЕТИЛБУТЕНУ	133
СД-II-4	<u>Алимарданов Х.М., Зарбалиев Р.Р., Алиева А.А., Аббасов Я.А., Исмаилов Э.Г.</u> СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОКСИДОВ ГАЛЛИЯ И ГАДОЛИНИЯ НА ЦЕОЛИТАХ В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	135
СД-II-5	<u>Бакланов А.В., Храмцова Е.Ю., Юрин В.П., Гринина Т.В.</u> ИЗВЛЕЧЕНИЕ РТУТИ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА	137
СД-II-6	<u>Гаджи-заде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А., Зейналова С.А.</u> ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА Ni, Cr, Bi(Sb), Co, K/γ-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА	139
СД-II-7	<u>Губанова Н.В., Овсиенко О.Л., Суворин А.В.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДМЭ	140
СД-II-8	<u>Искандяров Р.Р., Тыщенко В.А., Плешакова Н.А., Вязков В.А.</u> СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ	142
СД-II-9	<u>Ляхин Д.В., Какичев А.П., Овсиенко О.Л., Морозов Л.Н.</u> ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА	144
СД-II-10	<u>Медведев Д.А., Бакаев А.Я., Вшивцева О.А.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРАТАЦИИ ТХА НА СВОЙСТВА Al₂O₃	146
СД-II-11	<u>Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Тесакова Г.М.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АММИАКА	148
СД-II-12	<u>Резниченко И.Д., Целютина М.И., Рохин А.В., Скорникова С.А., Кушнарв Д.Ф.</u> ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ БТК ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	150
СД-II-13	<u>Тюльпинов Д.А., Суворин А.В., Тюльпинов А.Д.</u> ПРИМЕНЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ ГАЗОВ	151

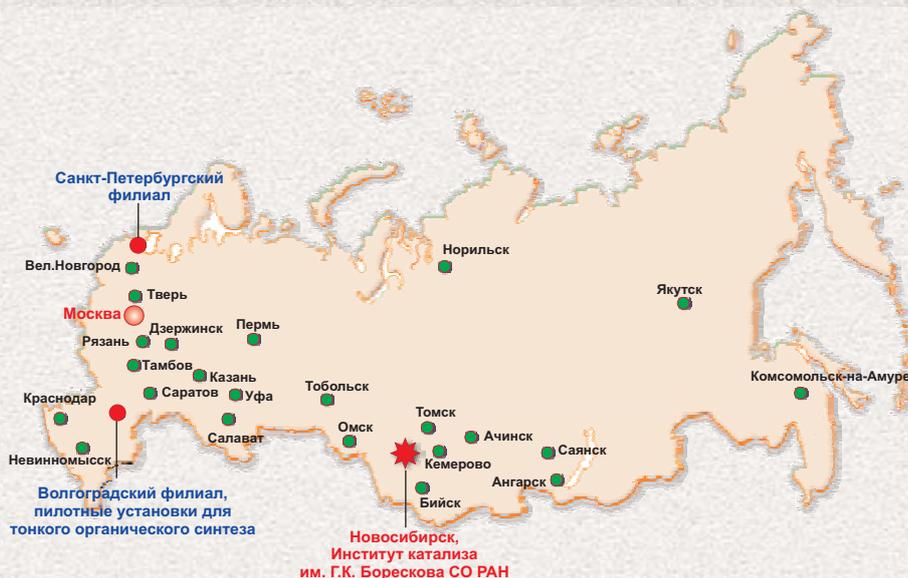
СД-II-14	<u>Чеканцев Н.В.</u> , Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ СИ-2	153
СД-II-15	<u>Шаркина В.И.</u> , Меньшиков В.В., Серегина Л.К., Соболевский В.С., Комова З.В., Вейнбендер А.Я. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО	155
СД-II-16	<u>Шаркина В.И.</u> , Меньшиков В.В., Серегина Л.К., Соболевский В.С., Вейнбендер А.Я. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ СМЕШАННОГО ТИПА	157
СД-II-17	Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., <u>Кузнецов Б.Н.</u> ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ И БИОМАССЫ	159
СД-II-18	<u>Юрьев Е.М.</u> , Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В. КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАДИЕНОВ	161
СД-II-19	<u>Яковишин В.А.</u> , Савенков А.С. КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА	163
СЕКЦИЯ III ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ		
СД-III-1	<u>Акурпекова А.К.</u> , Закарина Н.А., Волкова Л.Д. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ Pt-, Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА	165
СД-III-2	<u>Аркатова Л.А.</u> , Курина Л.Н., Галактионова Л.В., Косова Н.И. УГЛЕОТЛОЖЕНИЕ ПРИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	167
СД-III-3	<u>Бакланов А.В.</u> , Храмцова Е.Ю., Юрин В.П., Гринина Т.В. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА СЖИГАНИЕМ	169
СД-III-4	<u>Баранова Л.А.</u> , Гликина И.М., Гликин М.А., Мамедов Б.Б. ПЕРЕРАБОТКА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ОТХОДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА	171
СД-III-5	<u>Будуква С.В.</u> , Климов О.В., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Носков А.С. ДЕЗАКТИВАЦИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИЗАТОРА ИК-ГО-1	173
СД-III-6	<u>Восмерикова Л.Н.</u> , Зайковский В.И., Восмериков А.В., Барбашин Я.Е. ДЕЗАКТИВАЦИЯ Zr-Mo-СОДЕРЖАЩЕГО ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	175
СД-III-7	Долинский С.Э., <u>Лищинер И.И.</u> , Малова О.В. МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ КПС-1 С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ	176

СД-III-8	Захарченко Н.И. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОКСИДНОГО ЖЕЛЕЗО-ЦЕРИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	178
СД-III-9	Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Третьяков В.Ф. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	179
СД-III-10	Казаков В.В., Роменский А.В., Созонтов В.И. РЕГЕНЕРАЦИЯ ПЕМЗОСЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	181
СД-III-11	Казаков В.В., Роменский А.В., Созонтов В.И. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА РПК-1	183
СД-III-12	Корнаухова Н.А., Закарина Н.А. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЧАСТИЦ Ni В ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА АКТИВИРОВАННУЮ ГЛИНУ	185
СД-III-13	Коскин А.П., Симакова И.Л. ИЗУЧЕНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА 4,10-ДИФОРМИЛ-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА	187
СД-III-14	Кулешова Т.А., Павленко Д.П., Павленко П.П. ДЕЗАКТИВАЦИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ПРИ АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКЕ И ОЧИСТКЕ ГАЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ	188
СД-III-15	Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Улитин М.В. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ И АМИНОХЛОРБЕНЗОЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ В ХОДЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ	190
СД-III-16	Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Al-Ni-Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ	192
СД-III-17	Малахова И.В., Золотарский И.А., Токтарев А.В., Пиндюрина Л.Е., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С. ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ “БИКРЕКИНГА”	194
СД-III-18	Нартова А.В., Бекк И.Э., Бухтияров А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ	195
СД-III-19	Потапова С.Н., Михайлова Я.В., Свицерский С.А., Синева Л.В., Мордкович В.З. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА NiGTL-1 НА ЕГО СВОЙСТВА В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO И H₂	197
СД-III-20	Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ НА СКОРОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕАТА НАТРИЯ	199
СД-III-21	Резниченко И.Д., Целютин М.И., Алиев Р.Р., Скорникова С.А., Посохова О.М. ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ФРАКЦИИ БТК НА УСТАНОВКЕ «ПИРОТОЛ» АНГАРСКОГО ЗАВОДА ПОЛИМЕРОВ	200

СД-III-22	<u>Рустамов М.И., Бабаева Ф.А., Абасов С.И.</u> ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛАЛЮМОРЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АКТИВАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКАНОВ	202
СД-III-23	<u>Савельева Г.А., Шингисбаев Б.М., Абдухалыков Д.Б., Досумов К.</u> РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ 12 РЯДА СТАБИЛЬНЫХ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ C₃-C₄ АЛКАНОВ	204
СД-III-24	<u>Серегина Л.К., Шаркина В.И., Соболевский В.С., Родин Л.М., Боевская Е.А., Щанкина В.Г.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА	206
СД-III-25	<u>Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.</u> ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЧАСТИЦ ПЛАТИНОВОГО МЕТАЛЛА НА ОКСИДНОМ НОСИТЕЛЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С NO_x	208
СД-III-26	<u>Соломоник И.Г., Гоголь О.В.</u> ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВОЗМОЖНОСТЬ АГЛОМЕРАЦИИ КОБАЛЬТА В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА – ТРОПША	210
СД-III-27	<u>Суворин А.В., Савенков А.С., Доценко А.Д.</u> ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ШАХТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	212
СД-III-28	<u>Сульман М.Г., Молчанов В.П., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Никошвили Л.Ж.</u> УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	214
СД-III-29	<u>Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н.</u> РЕГЕНЕРАЦИЯ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ	216
СД-III-30	<u>Харлампици Х.Э., Голосман Е.З., Круглова М.А., Шепелин В.А., Каралин Э.А., Ксенофонтов Д.В., Мирошкин Н.П.</u> ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОФЕНОНА	218
СД-III-31	<u>Шарафутдинов У.Т., Джалалова Ш.Б., Юнусов Э.М., Юнусов М.П.</u> ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ФЕРГАНСКОГО НПЗ	220
СД-III-32	<u>Щипко М.Л., Рудковский А.В., Кузнецов Б.Н.</u> ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В АППАРАТАХ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ	222
	Авторский указатель II тома	224
	Адреса участников	226
	Содержание II тома	243
	Рекламные страницы	253



ТЕРРИТОРИЯ СОТРУДНИЧЕСТВА – ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПАРТНЕРЫ



Процесс ALPHOX™
Пилотный завод фирмы
Solutia, США



Установка крекинга КТ-1/1,
секция 200
ОАО "Сибнефть-Омский НПЗ"

НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫЕ РАЗРАБОТКИ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

- 2007 Катализатор глубокой гидроочистки дизельных фракций ИК-ГО-1
- 2006 Катализаторы полимеризации этилена и пропилена. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)
- 2005 Новое поколение катализаторов крекинга серии ЛЮКС и риформинга серии ПР. Совместная разработка с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
- 2004
- 2002 Композитные селективные сорбенты воды
- 2000 Новый способ плотной загрузки катализаторов в промышленные реакторы
- 1998 Одностадийная технология получения никотиновой кислоты. Лицензия продана фирме Degussa, Germany, 2000
- 1997 Неплатиновые сотовые катализаторы в производстве неконцентрированной азотной кислоты
- 1996 Технология ALPHOX™ (бензол + [N₂O] → фенол). Совместная разработка с фирмой Solutia, USA
- 1995 Микросферические катализаторы крекинга
- 1993 СИБУНИТ - пористый углеродный материал. С 1994 поставляется фирме Du Pont, USA
- 1988 Катализаторы полимеризации пропилена. Лицензия продана фирме DSM, the Netherlands, 1995
- 1982 РЕВЕРС - ПРОЦЕСС – технология очистки газовых выбросов. Лицензия продана фирме Monsanto Enviro-Chem Systems, USA, 1992



Цех по производству порошка
СВМПЭ, Томск



Теплогенератор КТГ-0,1
для обогрева теплиц



Учреждение Российской академии наук
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН
(ИППУ СО РАН)
Омск, Россия

Директор: член-корреспондент РАН В.А. Лихолобов.

Направления деятельности

Изучение механизмов химических превращений углеводородов, в том числе в каталитических процессах.

Разработка новых катализаторов и технологий химической переработки углеводородов нефтяного и газового происхождения в широкий спектр продуктов различных сфер применения, в том числе топливного направления, продуктов нефтехимического и органического синтеза.

Химические аспекты создания новых конструкционных и функциональных углеродных материалов.

Разработки

Катализаторы:

- нефтепереработки, нефтехимии
- промышленной экологии

Сорбенты:

- грубой и тонкой осушки газовых и жидких сред
- очистки воды
- сбора нефти с поверхности воды
- медицинского и ветеринарного назначения

Углеродные материалы:

- носители для катализаторов
- электропроводные марки технического углерода
- специальные марки технического углерода

Предложения

- продажа лицензий на производство и эксплуатацию катализаторов, сорбентов, углеродных материалов
- поставка партий сорбентов и углеродных материалов
- научно-техническое сопровождение эксплуатации новых катализаторов и производств технического углерода.

644040, Россия, Омск, ул. Нефтезаводская, 54
Тел. (3812) 67 04 50 Факс (3812) 64 61 56
E-mail: val@ihcp1.oscsbras.ru Internet: www.ihcp.ru



**CATALYSIS
IN INDUSTRY**

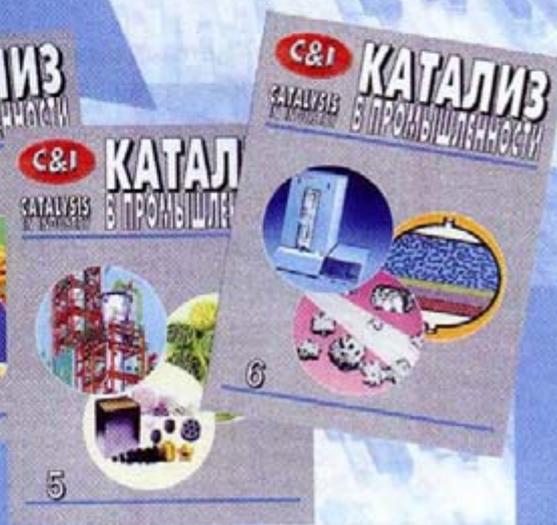
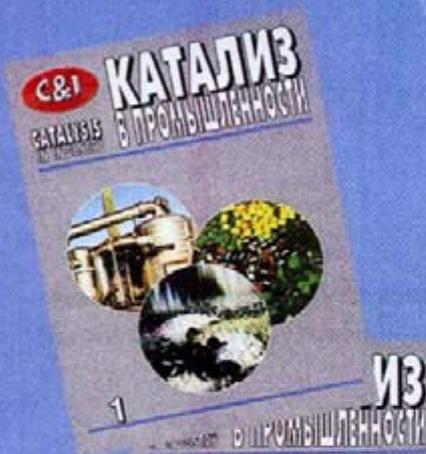
КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Научно-технический журнал
Основан в 2001 г. Выходит 6 раз в год

Промышленный катализ —
это свыше **90 %** химических процессов.

Журнал знакомит читателей с новыми результатами научно-исследовательских работ отраслевых и академических институтов, научных и промышленных центров, вузов России, СНГ, обобщает опыт по разработке, производству и эксплуатации катализаторов и адсорбентов, каталитических процессов и реакторов для различных отраслей промышленности (химия, нефтехимия, нефтепереработка, металлургия, фармацевтическая, пищевая, топливно-энергетический и оборонный комплексы, биотехнология и др.), охраны окружающей среды.

Журнал освещает последние достижения мировой науки в области прикладного катализа; итоги конференций, семинаров; патенты по каталитическим процессам; информирует о защищенных диссертациях. Специальный раздел включает рекламный материал по катализаторам последнего поколения



Адрес редакции:
119049, ГСП-1, г. Москва, В-49,
Ленинский пр-т, д. 4, МИСиС,
Издательство «Калвис»

Тел./факс: (495) 913-80-94
Тел.: (495) 955-01-97
E-mail: ctls@kalvis.ru
info@kalvis.ru
<http://www.kalvis.ru>

— Технологическое сопровождение процессов дегидрирования

— Катализаторы дегидрирования низших парафинов

— Катализаторы для нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности

— Высококачественные алюмооксидные носители с заданными текстурными характеристиками



ОАО "АКРП"

Россия, 656099, г. Барнаул,
пр-т Социалистический, 87,
Тел.: (3852) 36-74-49
Факс: (3852) 36-75-14
E-mail: akrp@altline.ru

VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
И ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”

V РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПРОБЛЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ”

**Сборник тезисов докладов
Том II**

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 64

Тираж 250

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090