

УДК 546.65 : 544.478

АНАЛИЗ РЫНКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ) И РЗЭ-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2013 г. **А.В. Брыкин**¹,
А.В. Артемов², **К.А. Колегов**¹

¹ ОАО «Российская электроника», г. Москва

² Московский государственный университет дизайна и технологии

Введение

Как правило, редкоземельные элементы встречаются в природе совместно. Для РЗЭ-руд характерно различное распределение в содержании РЗЭ, так, например, месторождение бастнезита Mountain Pass (США) содержит в основном церий (более 50 %), а в месторождении ионно-абсорбционных руд Южного Китая преобладает содержание иттрия и лантана. Известно более 250 минералов, содержащих РЗЭ. Однако к собственно редкоземельным минералам могут быть отнесены только 60—65, в которых содержание оксидов РЗЭ превышает 5 %. Основные минералы РЗЭ: монацит (Ce, La)PO₄, ксенотим YPO₄, бастнезит Ce[CO₃](OH, F), паризит Ca(Ce, La)₂[CO₃]₃F₂, гадолинит Y₂FeBe₂Si₂O₁₀, ортит (Ca, Ce)₂(Al, Fe)₃Si₃O₁₂(O, OH), лопарит (Na, Ca, Ce)(Ti, Nb)O₃, эшинит (Ce, Ca, Th)(Ti, Nb)₂O₆. Из РЗЭ наиболее распространен в земной коре церий, наименее — тулий и лютеций. В 2007—2008 гг. в мире добывалось по 124 тыс. т РЗЭ. В добыче лидировали: Китай (120 тыс. т), Индия (2,7 тыс. т), Бразилия (0,65 тыс. т). Данные по СНГ, США и Австралии на 2008 г. неизвестны. На конец 2008 г. данные по запасам: Китай (89 тыс. т), СНГ (21 тыс. т), США (14 тыс. т), Австралия (5,8 тыс. т), Индия (1,3 тыс. т), Бразилия (0,84 тыс. т). В настоящее время лидирующие позиции в мире по добыче РЗЭ занимает Китай — более 95 % рынка. Доминирующее положение на рынке позволило Китаю в одностороннем порядке многократно увеличить за последние пять

лет стоимость всех РЗЭ, в том числе самария с 30 до 280 долл./кг; неодима — с 30 до 380 долл./кг.

РЗЭ используются в различных отраслях: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии. В химической промышленности РЗЭ применяют в производстве пигментов, лаков, красок; в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности — в качестве катализаторов. РЗЭ применяют в производстве некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов, в качестве газопоглотителей. Особенно заметна роль РЗЭ в производстве магнитов, рынок которых растет чрезвычайно быстрыми темпами (табл. 1).

Так, если в середине 1990-х гг. Nd—Fe—В магниты в мире производились в количестве около 10 тыс. т/год, то к 2008 г. их производство выросло до 70 тыс. т. Значительная доля РЗЭ используется в качестве катализаторов химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов (см. рисунок).

В настоящее время принято решение ликвидировать отставание России в области производства и использования РЗЭ за счет реализации технологической платформы освоения сырьевых и техногенных источников и создания производственных мощностей продукции РЗЭ в России (распоряжением Правительства РФ от 30.01.2013 № 91-р утверждена государственная программа «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», включающая подпрограмму № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов»). Необходимость этого обусловлена, прежде всего, прогнозируемым быстрым среднегодовым приростом применения РЗЭ в производствах:

- катализаторов — на 3—5 %;
- стекла — на 3—5 %;
- керамики — на 12—15 %;

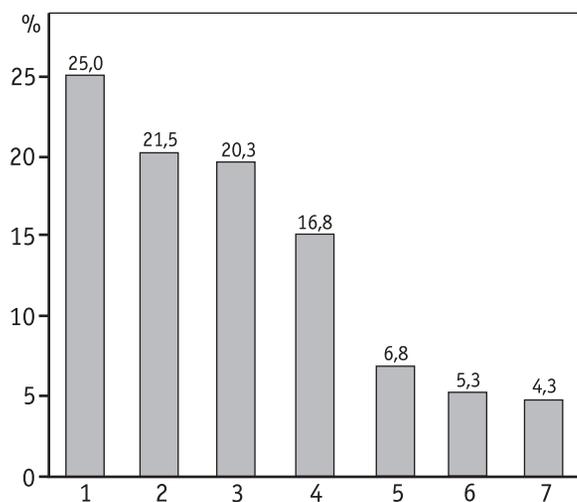
Брыкин А.В. — д-р экономич. наук, проф., зам. генерального директора ОАО «Российская электроника»

Артемов А.В. — д-р хим. наук проф. Московского государственного университета дизайна и технологий. Тел.: (499) 978-75-79.
E-mail: arsenyart@mail.ru

Колегов К.А. — начальник департамента ОАО «Российская электроника»

Таблица 1
Мировое производство Nd-Fe-B магнитов (т, 2009 г.)

Показатель	Китай	Япония	ЕС	США	Россия
Объем рынка	32000	21500	2600	3000	122
Производство	50000	12500	1100	–	52
Экспорт	18000	–	–	–	< 10
Импорт (из Китая)	–	9000	1500	3000	70



Области применения РЗЭ (2009)

1 – катализаторы; 2 – магниты; 3 – оптика и стекло;
 4 – металлургия; 5 – люминофоры; 6 – керамика; 7 – прочее

- магнитов — на 12–15 %;
- металлургической продукции — на 8–10 %;
- люминофоров — на 7–8 %.

Россия имеет большие запасы РЗЭ — основными месторождениями на территории России являются [7, 8]:

1) эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения (2–3 % РЗЭ), доступные к разработке открытым способом, оцениваются в 80 млн. т;

2) кольский апатит (1–2 % РЗЭ), комплексная переработка которого при сегодняшнем объеме его производства позволила бы получить 40 млн. т РЗЭ;

3) разведанные запасы Томторского месторождения (8–13 % РЗЭ) — 150 млн. т.

4) Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд, являющееся приоритетным объектом для модернизации российской промышленности РЗЭ.

Освоение и разработка месторождений РЗЭ должны сопровождаться комплексной переработкой получаемых РЗЭ с распределением их по всем

перечисленным выше направлениям с ликвидацией диспропорций между количествами добытой и использованной руды. Здесь в качестве примера можно привести данные по одной из шахт Китая: за все время существования шахты было добыто 12,5 млн. т руды РЗЭ, а ориентация на расходование этой руды только для производства магнитов позволила использовать только 1,2 млн. т руды, т.е. менее 1/10 от добытого количества. Ликвидировать диспропорцию между количеством добытой и используемой руды поможет комплексная ее переработка — использование РЗЭ в различных отраслях промышленности.

Катализаторы на основе РЗЭ. Катализаторная подотрасль потребляет около 25 % от всех получаемых РЗЭ. В табл. 2 приведены основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ [9–17].

Анализ рынка катализаторов [1, 2]

В настоящее время общий объем мирового рынка катализаторов оценивают примерно в 17,5 млрд. долл. США/год (525 млрд. руб./год), в России — около 15 млрд. руб./год. Темпы ежегодного обновления промышленных катализаторов составляют 15–20 % в мире и около 4 % в России. Доля каталитических процессов в нефтехимии и нефтепереработке составляет 95–100 % в США и 70–80 % в России.

Использование катализаторов является наиболее эффективным и экономичным способом решения проблем экологии и рационального использования ресурсов путем углубления их переработки и вовлечения неиспользуемых отходов. В России с применением катализаторов производится до 15 % материальной составляющей ВВП; в США эта доля существенно выше и составляет около 30 %. Потребность основных крупнотоннажных производств российской промышленности в катализаторах составляет около 30 тыс. т/год, при этом доля обеспечения промышленности отечественными

Таблица 2

Основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ

№ п/п	Катализатор	Общие сведения о процессе
Обезвреживание выхлопных газов автомобилей [3–6]		
1	Pd, Pt, Rh (общее содержание 0,1–0,15 мас.%). Носитель $Al_2O_3 + CeO_2$ (CeO_2 – до 25 % по массе), промотированный оксидами La, Mg и Ca	Иногда и активный компонент содержит модифицирующие добавки. В последнее время практически вся Pt заменена на Pd. Катализатор вводится в каналы монолитного или сотового кордиритового блока ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$; $t_{пл} = 1350$ °C), составляющего около 20 % массы катализатора. Эти же катализаторы используются при обезвреживании выхлопных газов автомобилей, работающих на газовом топливе
2	Pt + Rh, Pd + Rh, Pt + Pd + Rh, Pd Носитель $CeO_2 + ZrO_2$ с добавками оксидов щелочно-земельных металлов (Mg, Ca)	Основная проблема – увеличение дисперсности благородных металлов и повышение термической стабильности Al_2O_3 . Соединения фосфора в наибольшей степени отравляют протекание газофазных каталитических реакций
3	CeO_2 , непосредственно нанесенный на каталитический фильтр, иногда вместе с соединениями Fe и Cu	Введение соединений Fe и Cu обуславливает образование и внедрение частиц CeO_2 (и других оксидов) в сажу при ее формировании и облегчает каталитическое окисление
4	Монолитный катализатор Pt/Rh/Pd на CeO_2 и Al_2O_3	Способствует уменьшению образования смога в результате фотохимических реакций и подавлению запаха при выхлопе
5	K/ CeO_2	Является высокоактивным и стабильным катализатором окисления сажи
6	Ba/ CeO_2 и Ba + K/ CeO_2	Катализаторы активны в адсорбции и превращении NO_x
Каталитический крекинг		
7	Оксиды РЗЭ + $Na_2O + Fe_2O_3 + Al_2O_3$ + цеолит	Активный катализатор каталитического крекинга. Расход катализатора 0,45–0,6 кг/т сырья
Гидрирование/дегидрирование, гидратация/дегидратация		
8	Fe_2O_3 (58 %) + K_2CO_3 (23 %) + CeO_2 (5 %) + MoO_3 (2,5 %)	Высокоселективный промышленный катализатор дегидрирования этилбензола в стирол
9	CeO_2	Эффективный катализатор окислительной дегидрогенизации парафинов. Модифицирование медных катализаторов CeO_2 может приводить к увеличению активности и избирательности в реакции дегидрирования метанола до метилформиата на 10–15 %. Перспективен в селективной дегидратации фенолов в алифатические спирты при $t < 400$ °C
10	Cr_2O_3/Al_2O_3 + добавка CeO_2	Добавки Ce повышают термостабильность и активность Al-Cr-катализатора дегидрирования <i>n</i> -бутана
11	Ce-Mo-Sn	Активен в окислительной дегидрогенизации этанола при 150 °C
12	Pt + Zn/ CeO_2/SiO_2	Высокоэффективен в процессе гидрогенизации толуола с образованием кротонового альдегида
13	Pt/ CeO_2	Эффективен для катализа селективной гидрогенизации кротонового альдегида с получением спиртов
14	Pd/ CeO_2	В паровой гидрогенизации фенола превышает по активности промышленные катализаторы
15	Ni/ CeO_2	Окислительная дегидрогенизация пропана в пропилен при низкой температуре (около 300 °C)

Таблица 2 (продолжение)

Основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ

№ п/п	Катализатор	Общие сведения о процессе
Паровая, углекислотная и окислительная конверсия метана		
Катализаторы на основе CeO ₂ являются наиболее перспективными при получении водорода для топливных элементов, разрабатываемых с целью создания экологичного транспорта будущего, а также в процессах парциального окисления углеводородов для получения синтез-газа с последующим его превращением в углеводороды в процессе Фишера – Тропша.		
16	CeO ₂ , Pt/CeO ₂ , Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Активно катализируют парциальное окисление метана воздухом с получением H ₂ : CO = 2 : 1 в интервале температур 550–900 °С. Введение благородных металлов в состав Ce-содержащих систем оказывает существенное влияние на активность катализаторов
17	CeO ₂ , Gd или Nd/CeO ₂	Активный катализатор паровой конверсии метана для высокотемпературного (900 °С) топливного элемента. Индивидуальный CeO ₂ окисляет CH ₄ уже при 600 °С с соотношением H ₂ : CO = 2 : 1 в продуктах реакции. Модифицирование CeO ₂ элементами Nd и Gd уменьшает коксообразование вследствие снижения температуры окисления
18	Ni/Al ₂ O ₃ + добавки La ₂ O ₃ , CeO ₂	Добавки оксидов La и Ce увеличивают активность и стабильность работы катализатора в процессах глубокого и парциального окисления метана, углекислотного риформинга метана. Ni/Al ₂ O ₃ , модифицированный La ₂ O ₃ , обеспечивает практически 100 %-ную селективность по водороду. В процессах углекислотной конверсии метана использование Ni/Al ₂ O ₃ , модифицированного РЗМ, позволяет регулировать соотношение H ₂ : CO, что особенно важно для процессов плазменной переработки твердых отходов, так как дает возможность регулировать состав конечных продуктов плазмохимической конверсии
19	Ce _{1-x} Ni _x O _y (x = 0,05÷0,6)	Присутствие Ce в составе Ni-катализаторов в процессе парциального окисления углеводородов в синтез-газ повышает их эффективность и стабильность
20	10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Конверсия метана при 870 °С достигает 61 % при высокой селективности по H ₂ и CO (89 и 91 % соответственно)
21	Pt/CeO ₂ + ZrO ₂ ; Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	Наиболее активен и стабилен катализатор Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ – его способность отдавать кислород обеспечивает высокую скорость окисления углеродистых отложений
22	Ni/CeO ₂ + ZrO ₂	Катализатор высокоактивен и стабилен при получении синтез-газа паровым риформингом метана при 750 °С и кислородно-паровым риформингом метана
23	K-Pd/CeO ₂	Катализатор высокоактивен и стабилен при получении синтез-газа паровым риформингом метана при 500–600 °С
24	Pt/CeO ₂ , Pt/Ce + Zr	Высокая активность, стабильность и селективность по водороду в реакции парциального окисления метана в образовании синтез-газа
25	Pt/CeO ₂ , Pd/CeO ₂	При паровом риформинге жидких углеводородов оба катализатора ведут себя одинаково, активность определяется природой углеводородов
26	Pt/CeO ₂ , Ni/CeO ₂ , Au/CeO ₂	Эффективные низкотемпературные (200–250 °С) катализаторы конверсии водяного пара для получения водорода
27	Pd/CeO ₂ с монослойным покрытием Fe ₂ O ₃	По ряду свойств превосходит промышленные катализаторы конверсии водяного газа, предназначенные для получения водорода (Cu/ZnO). Применяется в топливных элементах

Таблица 2 (продолжение)

Основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ

№ п/п	Катализатор	Общие сведения о процессе
28	$\text{Cu/CeO}_2, \text{Cu/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Активный и селективный катализатор получения водорода паровым риформингом метанола
29	$\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	Активны и стабильны в процессе получения водорода для топливных элементов методом парового риформинга этанола и биоэтанола при 550 °С. Активны и стабильны в модельной реакции гидрогенизации бензола при 180 °С
30	$\text{Ni/La}_2\text{O}_3$	Применение золь-гель-метода для приготовления этого катализатора вместо обычной пропитки носителя позволило получать наноразмерные частицы Ni^0
31	Перовскиты $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3, \text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	Показывают высокую активность при парциальном окислении метана
32	$\text{La}_{0,2}\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}/\text{LaNiPt}$	Катализатор применяется в микрореакторе в процессе парциального окисления метана при 700 °С. Тепловая мощность (теплота, получаемая при сжигании водорода) микрореактора с реакционным объемом 1,0 дм ³ составляет 117 кВт, что соответствует мощности бензинового двигателя современного автомобиля
33	$\text{LiLaNiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Смешанная конверсия $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ синтез-газ. Под влиянием CO_2 конверсия CH_4 изменяется, горячее пятно в реакторе существенно уменьшается, снижается углеотложение. Продолжительность периода эксплуатации катализатора при 850 °С составляет 100 ч
34	$\text{Zr/Ce, Ni/Ce, La-Ce-Co}_3\text{O}_4$	Глубокое каталитическое окисление метана в интервале 700–900 °С
35	$\text{Pt/CeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Pt/Ce} + \text{Zr, Pd/Ce} + \text{Zr}$	Низкотемпературное сжигание CH_4 при 200–500 °С
36	$\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pd/Al/Ce-Ba	Эффективные высокотемпературные катализаторы сжигания этана в газовых турбинах
37	Pt/CeO_2	Катализаторы активны при $t < 650$ °С в углекислотном риформинге метана
38	$\text{Ni/Y-Ce, Ni-Cr/Y-Ce}$	Катализаторы более эффективны и устойчивы к зауглероживанию поверхности, чем нанесенные на Al_2O_3
39	$\text{Ni-LaS}_2\text{-Mn-Co-Ce-O}_x$	Многокомпонентный катализатор в модельной электролитической ячейке, подобной топливному элементу, позволяет проводить реакцию при 800 °С без зауглероживания поверхности
Очистка сточных вод		
40	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2, \text{MnO}_x\text{-CeO}_2$	Эффективны при очистке сточных вод от аммиака его окислением. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ (3 : 1) имеет более высокую активность, чем промышленные гомогенные катализаторы на основе меди. В смешанных системах оксид церия увеличивает окислительно-восстановительную активность оксида марганца
41	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BiO(ОН)-CeO}_2$	При окислении аммиака в сточной воде данный катализатор вдвое активнее систем, не содержащих CeO_2
42	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO, MnO}_x/\text{CeO}_2$	Используются при окислении уксусной кислоты в сточных водах
43	$\text{Ru/MnO}_x\text{-CeO}_2$	Эффективны в окислении органических веществ в модельных бытовых сточных водах

Таблица 2 (продолжение)

Основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ

№ п/п	Катализатор	Общие сведения о процессе
44	Pt/CeO ₂	Используется для деструкции органических соединений в сточных водах: со 100 %-ной селективностью превращает их в CO ₂ . Основные преимущества CeO ₂ -катализаторов при окислении органических веществ в водных растворах: – стабильная работа в условиях реакции; – улучшенная текстура, обусловленная способностью CeO ₂ диспергировать компоненты катализатора и тем самым увеличивать удельную поверхность; – окислительно-восстановительные свойства, обеспечивающие высокую активность при низких температурах процесса
45	Ru/CeO ₂	Активный катализатор озонирования янтарной кислоты в водных растворах и окисления воздухом акриловой, янтарной и уксусной кислот. Особая роль CeO ₂ – передача кислорода от газовой фазы к металлическим центрам катализатора. Состав катализатора может быть оптимизирован для использования при очистке (например, от полиэтиленгликоля и формальдегида) и обработке питьевых вод. Активность определяется условиями восстановительной обработки катализатора и степенью взаимодействия металл – носитель
46	Pt-Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	В относительно мягких условиях окисляет кислородом органические соединения в сточных водах бумажного производства и мельничных пульп
47	Ru-Pd/CeO ₂	При 200 °С окисляет растворенный в воде аммиак до азота с 90 %-ной селективностью, предотвращая образование нежелательных нитритных и нитратных форм
48	Pd/CeO ₂	Наиболее эффективен для восстановления нитратов в растворах. В результате взаимодействия нитратов с кислородными вакансиями носителя обеспечивается восстановление нитритных форм на металлических центрах Pd. Перспективен для окисления водорода кислородом в пероксид водорода при 22 °С в кислых водных растворах
Другие каталитические процессы		
49	Co ₃ O ₄ /кордиерит, промотированный добавками Pd, CeO ₂ , La ₂ O ₃	Промотирующие добавки увеличивают активность катализатора в окислительно-восстановительных реакциях и увеличивают селективность восстановления кислорода водородом в присутствии NO. Процесс используется в промышленности для очистки технологических газов производства гидросиламин сульфата от примеси кислорода
50	Ni-Cr + CeO ₂ + алюминат La, допированный Pd	Высокопористый проницаемый ячеистый металл – нихром со слоем оксида церия на алюминате лантана, допированный Pd. Каталитический слой содержит 1,27 % Pd, 12,7 % оксидов и 7,3 % Cr. Достигается практически 100 %-ная очистка от диоксинов
51	La _{1-x} Ca _x FeO _{3-y} , La _{1-x} Sr _x FeO _{3-y}	Используются для беспламенного сжигания метана и могут быть применены для удаления вентиляционных газов из угольных шахт
52	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	Селективное каталитическое восстановление NO _x с получением молекулярного азота
53	CeO ₂	CeO ₂ -содержащие катализаторы эффективны для обработки хвостовых газов (SO ₂ , CO, COS, CS ₂) процесса Клауса
54	CuO/CeO ₂ , CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , CuO/CeO ₂ + ZrO ₂	При 250 °С наблюдается полная конверсия реагентов при взаимодействии NO + CO

Таблица 2 (окончание)

Основные данные о каталитических процессах с использованием РЗЭ

№ п/п	Катализатор	Общие сведения о процессе
55	In/CeO ₂ /цеолит	Селективное восстановление NO в окислительных условиях метаном и пропаном
56	Cu/CeO ₂ , Cu-Cr/CtO ₂	Восстановительные процессы в присутствии пропилена при 400 °С
57	Au/CeO ₂ , Au/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Каталитическое окисление летучих органических соединений (метанола, толуола и др.) в разбавленных потоках при низких температурах – 300 °С
58	Au/V ₂ O ₅ /CeO ₂	Высокоактивный и стабильный катализатор глубокого окисления бензола
59	Pt-Cu/CeO ₂	Высокоэффективный катализатор окисления крезола
60	Rh/CeO ₂	При получении H ₂ из водных растворов этилового спирта при 350–450 °С
61	CuO/CeO ₂	Высокая селективность в условиях работы низкотемпературного топливного элемента при удалении CO окислением в присутствии H ₂ при 100–200 °С
62	Pd/CeO ₂	Катализирует синтез метанола из CO + H ₂ при 170 °С. Активен в реакции гидрогенизации CO ₂
63	Ce-Ag-Mo-P-O	Активный и селективный катализатор окисления пропана в акролеин (через стадию образования пропилена)
64	Pt/цеолит + добавки оксидов Ce и Y	Добавки оксидов Ce и Y повышают устойчивость катализатора к отравлению водой и серой в реакции ароматизации <i>n</i> -гексана
65	Sn-Ce-Rh-O	Ортоселективный катализатор алкилирования фенолов в присутствии метанола
66	CeO ₂	Катализаторы на основе CeO ₂ высокоактивны и селективны в кислотной конденсации двух карбоновых кислот с образованием несимметричных кетонов при 400–500 °С
67	CeO ₂ + ZrO ₂	Новый эффективный процесс получения диметилкарбоната прямым синтезом из CH ₃ OH и CO ₂ при 110 °С
68	10%La ₂ O ₃ /HZSM-5(цеолит)	Перспективный катализатор получения легких алкенов путем каталитического окислительного крекинга гексана
69	Ir, Co, Ni/CeO ₂	Паровая конверсия глицерина как побочного продукта в производстве биодизеля: полная конверсия глицерина при 400–450 °С, при этом селективность по H ₂ достигает 85 %, а H ₂ : CO = 2,5
70	Rh-Ce/Al ₂ O ₃	Паровая конверсия глицерина с целью получения H ₂ . При 862 °С селективность по H ₂ при 100 %-ной конверсии глицерина – 79 %, H ₂ : CO = 2,5
71	MnO ₂ /Al ₂ O ₃ , модифицированные Ba, Sr, Ce, La	Предназначены для глубокого окисления бедных метаном смесей, позволяют рекуперировать потенциальную энергию, содержащуюся в низкокалорийных газовых потоках
72	Au/CeO ₂	Используется для окисления формальдегида до CO ₂ при избытке кислорода и низких концентрациях формальдегида (0,083–0,88 моль/м ³) при температуре 303–413 °С

катализаторами составляет лишь около 30 %. Цена катализаторов для основных процессов нефтепереработки (гидроочистка, каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг) составляет 5—22 тыс. долл./т (150—660 тыс. руб./т). Средневзвешенная цена катализатора составляет 6,56 тыс. долл./т (около 200 тыс. руб./т).

Невысокое качество, а нередко и полное отсутствие современных и конкурентоспособных отечественных катализаторов для важных химических процессов способствует агрессивной политике зарубежных производителей катализаторов на российском рынке. В ряде случаев отпускная цена импортных катализаторов для нефтехимической промышленности выше мировых цен. Политика зарубежных поставщиков на рынке РФ ориентирована на производство и реализацию продукции неглубокой переработки сырья с использованием далеко не самых современных марок катализаторов. Поэтому, несмотря на наличие в нашей стране значительных сырьевых запасов углеводородов, отечественная промышленность ощущает существенный дефицит сырья именно в нефтехимической промышленности. Например, дефицит бензола в настоящее время достигает 0,5 млн.т/год и имеет тенденцию к увеличению. Из-за отсутствия современных каталитических систем в России на 1 т произведенного этилена приходится 91 т переработанной нефти. В США, Германии и Японии этот показатель соответственно составляет 36, 24 и 29 т. Доля каталитических процессов на исходную нефть в России составляет лишь около 50 % (в мире — свыше 80 %).

Особого внимания сейчас заслуживает процесс гидроочистки моторных топлив. Это обусловлено современными, очень жесткими требованиями к их чистоте согласно спецификациям на моторные топлива Евро-4, вступившим в действие с 2005 г. в странах ЕС, и более жесткими ограничениями по содержанию серы и ароматических углеводородов. Так, доля серы в автомобильных бензинах и дизтопливах с 2005 г. не должна превышать 50 ppm, а с 2010 г. — 10 ppm (Евро-5). Такое качество моторных топлив может быть достигнуто с использованием катализаторов на основе РЗЭ. Эти катализаторы могут быть получены с использованием новейших технологий получения нанесенных металлических катализаторов с использованием электроконденсационного метода.

В настоящее время рынок РЗЭ в России не развит. Полностью отсутствует производство РЗЭ полного

цикла. Годовая мощность коллективных концентратов РЗЭ составляет лишь 1,5—2,0 тыс. т, причем 100 % полученного сырья экспортируется (для сравнения: годовой полный цикл РЗЭ в СССР составлял 8,5 тыс. т). Ежегодное потребление Россией РЗЭ составляет около 900 т, еще около 600 т потребляется в растворах (по-видимому, для производства катализаторов методом пропитки). Проведенный анализ использования катализаторов на основе РЗЭ указывает на эффективность их использования, прежде всего, в процессах обезвреживания выхлопных газов автотранспорта.

Имеющиеся месторождения и запасы РЗЭ в России и пока еще сохранившийся научный потенциал позволяют достаточно быстро и эффективно развить это высокотехнологичное направление в промышленности, по крайней мере в части производства катализаторов и/или носителей катализаторов, прежде всего оксидов РЗЭ и среди них в первую очередь CeO_2 . Целесообразность использования цериевых катализаторов объясняется коммерческой доступностью оксида церия, несложной технологией его производства и значительными преимуществами в сравнении с используемыми промышленными катализаторами, а именно:

- высокая активность и селективность;
- длительный срок службы;
- возможность снижения температуры и давления процессов;
- эффекты синергизма при взаимодействии с другими компонентами катализаторов;
- уменьшение или полное исключение применения драгоценных металлов;
- для многих руд — доминирующее содержание церия. Так, для месторождения бастнезита Mountain-Pass (США) содержание Се в составе РЗЭ-руд превышает 50 %;
- нет никаких экспериментальных данных, указывающих на то, что примеси других РЗЭ, кроме Се, в составе катализаторов будут отрицательно влиять на активность, селективность и другие показатели работы катализаторов.

Помимо каталитических фильтров для нейтрализации выхлопных газов автомобилей РЗЭ могут найти применение для эффективной очистки газовых продуктов мусоросжигающих заводов от диоксинов: использование Ni-Cr/CeO_2 катализатора, содержащего La и Pd, позволяет осуществить 100 %-ную очистку газовых потоков от диоксинов. Это представляет несомненный коммерческий ин-

терес для создания экологически допустимых технологий функционирования мусоросжигающих заводов.

Комплекс перечисленных выше свойств РЗЭ-катализаторов может обеспечить прорыв в области создания низкотемпературных энергосберегающих и экологически безопасных каталитических процессов. Кроме того, анализ положения дел на рынке РЗЭ, в том числе и на рынке РЗЭ-содержащих катализаторов, свидетельствует о том, что:

1) политика властей Китая в секторе производства и продажи РЗЭ неизбежно приведет к глобальному переделу этого рынка с участием североамериканских (Канада, США), японских, австралийских и российских компаний;

2) у России появился серьезный шанс стать одним из крупнейших игроков на мировом рынке РЗЭ и РЗЭ-содержащей продукции, в том числе и РЗЭ-содержащих катализаторов;

3) неизбежно увеличение числа работ по расширению использования РЗЭ в различных, в том числе нетрадиционных областях техники и технологий со стороны ведущих национальных и международных финансовых институтов.

Литература

1. *Пармон В.Н., Носков А.С., Анфимова Н.П., Шмачкова В.П.* Состояние и развитие каталитической подотрасли и разработок по катализу в России // Катализ в промышленности, 2006. № 1. С. 6—20.
2. *Дуплякин В.К.* Особенности национального рынка промышленных катализаторов нефтепереработки // Катализ в промышленности. 2006. № 1. С. 28—35.
3. *Крылова А.В., Михайличенко А.И.* Церийоксидсодержащие промышленные и перспективные катализаторы // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 3—11.
4. *Гаврилова Н.Н., Либерман Е.Ю., Яровая О.В.* и др. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 48—55.
5. *Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Денисов С.П.* и др. Разработка термостабильной композиционной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 25—34.
6. *Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Михайличенко А.И.* и др. Синтез и каталитические свойства наноструктурированного $\text{Me/Mn}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ в реакции окисления монооксида углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 44—49.
7. *Ломаев В.Г., Сердюк С.С.* Чукотское месторождение ниобий-редкоземельных руд — приоритетный объект для модернизации редкометалльной промышленности России // Journal of Siberian Federal University/Engineering and Technologies. 2011. № 4. С. 132—154.
8. *Лапин А.В., Толстов А.В.* Томторское месторождение редкоземельных кор выветривания карбонатов // <http://geo.web.ru/>
9. *Исупова Л.А., Садыков В.А.* Физико-химические основы приготовления массивных оксидных катализаторов глубокого окисления // Катализ в промышленности. 2003. № 5. С. 3—12.
10. *Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* и др. Влияние озона на кинетику глубокого окисления сажи, катализируемого Cu-Ce-Al -оксидами // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 36—42.
11. *Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М.* и др. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39—45.
12. *Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Деметьева Е.В.* и др. Влияние оксида церия на фазовый состав и активность железооксидных катализаторов дегидрирования метилбутенов в изопрен // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 18—24.
13. *Макаршин Л.Л., Пармон В.Н.* Применение микроканальных каталитических систем для идентификации процессов получения водорода из углеродсодержащего сырья // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 5—19.
14. *Кипнис М.А.* Современные подходы к исследованию катализа и катализаторов // Катализ в промышленности. 2002. № 3. С. 47—59.
15. *Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П.* и др. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 4. С. 22—31.
16. *Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И.* и др. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс»: опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть — Омский НПЗ» // Российский химический журнал. 2007. Т. 51, № 4. С. 57—59.
17. *Соловьев С.А., Кириенко П.И.* Разработка структурированного катализатора для селективного восстановления O_2 водородом в присутствии NO // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 13—20.