

ра. Поэтому для последующих производств антрахинона в СССР предполагалось использовать процесс с неподвижным слоем катализатора. К сожалению, проекты создания новых производств антрахинона так и не были реализованы.

## Литература

1. *Полотнюк О.-В.Я.* К истории становления в Советском Союзе первого производства антрахинона. Часть 1. Разработка и внедрение промышленного производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора // Катализ в промышленности. 2013. № 5. С. 59—65.
2. Пат. ЧССР № 110142 от 15.3.1964. Способ непрерывно-го каталитического производства антрахинона.
3. Пат. ЧССР № 115305 от 15.7.1965. Способ переработки хвостовых паров при каталитическом окислении ароматических углеводородов.
4. *Ластовский Р.П., Вайнштейн Ю.И.* Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, 1968.
5. *Анисонян А.А., Салтыкова Н.М., Жарова Л.А.* Возможности получения меркаптанов из конденсата Оренбургского месторождения // Газовая промышленность. 1997. № 11. С. 40—42.
6. *Дементий В.Р.* Автоматический ионометрический анализатор меркаптановой серы в природном газе. Дис. ... канд. техн. наук, 1984.
7. ГОСТ 5542 — 78. Газы природные топливные для коммунально-бытового назначения. М.: Изд-во стандартов, 1978. 3 с.

УДК 544.478.1

# ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2014 г. **А.В. Быков,**  
**М.А. Рубин, М.Г. Сульман,**  
**Э.М. Сульман**

Тверской государственный технический университет

## Введение

Современная химическая промышленность потребляет значительные количества метанола для получения формальдегида, синтеза сложных эфиров органических и неорганических кислот, метил-трет-бутилового эфира, являющегося высококок-

тановой добавкой к топливу. Кроме того, метанол находит применение в качестве метилирующего агента, растворителя и экстрагента [1]. В последнее время наметились новые перспективные направления использования метанола: очистка сточных вод, производство синтетического протеина, использование в топливных элементах, конверсия в углеводороды с целью получения топлива. Таким образом, синтез метанола привлекает к себе внимание в течение многих десятилетий, и требования к качеству метанола постоянно возрастают [2, 3].

В современной промышленности синтетический метанол получают взаимодействием оксидов угле-

**Быков А.В.** – канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: BykovAV@yandex.ru, bykov@science.tver.ru

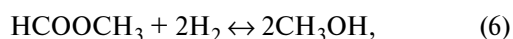
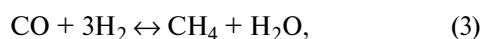
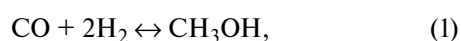
**Рубин М.А.** – аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

**Сульман М.Г.** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

**Сульман Э.М.** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

рода и водорода на катализаторах при повышенных температурах и давлениях. Для синтеза метанола может быть применен практически любой газ, содержащий водород и оксиды углерода. На первых производствах в качестве сырья для получения газа использовали твердое топливо — кокс и каменный уголь. На современном этапе основным сырьем являются природный газ и газы нефтепереработки. Кроме того, находят применение жидкие углеводороды, твердое топливо и бытовые отходы [4].

В ходе синтеза метанола возможно протекание ряда химических превращений исходных веществ и продуктов синтеза [уравнения (1–7)]:



Опыт показал, что газ для синтеза метанола должен содержать компоненты в соотношении, близком к стехиометрическому. Для получения такого соотношения в большинстве случаев состав газа необходимо корректировать. Одновременно с участвующими в процессе синтеза компонентами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в газе присутствуют балластные газы (метан, азот, аргон). Присутствие сероводорода или других соединений серы, мышьяка и фосфора в значительных концентрациях вызывает необратимое отравление катализатора синтеза метанола, в связи с чем газ необходимо подвергать очистке [5, 6]. В работе [5] показано, что степень воздействия каталитических ядов на современные цинк-медь-алюминий-оксидные катализаторы снижается в направлении  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} \approx \text{AsH}_3 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{SCN} > \text{CS}_2 > \text{COS} > \text{PH}_3 > \text{CH}_3\text{F}$ .

В настоящее время существуют газофазный (двухфазный) и жидкофазный (трехфазный) каталитические методы синтеза метанола. При разработке высокоэффективных установок газофазного синтеза необходимо решать ряд задач, связанных с неоднородностью распределения газового пото-

ка и температуры по сечению и высоте реактора, с использованием тепла экзотермической реакции синтеза метанола, с ограничениями на габариты технологического оборудования при транспортировании. Проведение процесса в жидкой фазе позволяет исключить значительную часть этих проблем. В данном случае имеет место трехфазная система «газ — катализатор — растворитель» на измельченном катализаторе, псевдооживленном в циркулирующем потоке жидкого инертного высококипящего углеводорода [7]. К преимуществам жидкофазного синтеза относятся: простота конструкции реактора, достаточно равномерное распределение жидкости и газа по площади поперечного сечения реактора, возможность ввода и вывода катализатора без остановки системы, сравнительно низкая осевая диффузия газа и эффективный отвод тепла реакции, позволяющий проводить процесс близко к изотермическому режиму. Истирание и потери катализатора значительно ниже, чем в газофазных «кипящих» системах благодаря упругим свойствам жидкой среды [3, 8–11]. Следует отметить, что в условиях жидкофазного синтеза может быть обеспечена более высокая равновесная конверсия метанола, чем в газофазном синтезе, что достигается за счет понижения температуры процесса (изотермический аппарат) [12].

К первому поколению промышленных катализаторов синтеза метанола относятся цинк-хромовые высокотемпературные каталитические системы, преимущество которых заключалось в сравнительно низкой чувствительности к каталитическим ядам. Усовершенствование способов очистки газов от каталитических ядов привело к вытеснению цинк-хромовых катализаторов катализаторами второго поколения, в основе которых лежат цинк-медь-алюминиевые и цинк-медь-хромовые системы, отличающиеся значительным разнообразием соотношений основных элементов и добавок [7]. Содержание компонентов цинк-медь-алюминиевых катализаторов варьируется в широких пределах, мас. %: 30–70 CuO, 15–50 ZnO, 1–16 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; для цинк-медь-хромовых систем этот диапазон еще шире, мас. %: 10–90 CuO, 8–80 ZnO, 2–30 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако на практике составы промышленных катализаторов близки и обычно составляют для цинк-медь-алюминиевых систем, мас. %: 50–70 CuO, 20–30 ZnO, 5–15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; для цинк-медь-хромовых систем, мас. %: 50–57 CuO, 29–34 ZnO; 14–16 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12].

Основные преимущества медьсодержащих каталитических систем связаны с возможностью прове-

Таблица 1

**Скорость образования метанола (*W*) на промышленных цинк-медь-алюминиевых катализаторах в условия жидкофазного синтеза**

Условия восстановления катализатора	Условия синтеза			<i>W</i> , г/кг(кат.)·ч <sup>-1</sup>	Катализатор	Ссылка
	H <sub>2</sub> : CO : CO <sub>2</sub>	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , МПа			
Жидкофазное, H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> 100–250 °C 0,03–0,75 МПа H <sub>2</sub>	1,2 : 1 : 0	230	2,8	800	C79-5GL	[16]
	1,2 : 1 : 0	230	3,5	704	C79-5GL	[16]
Жидкофазное, 5 % H <sub>2</sub> в N <sub>2</sub> 5000 ч <sup>-1</sup> , 230 °C	14 : 5 : 1	240	3,8	480	C307	[17]

дения синтеза метанола при относительно низких температурах и давлениях, что приводит к уменьшению содержания примесей почти на порядок по сравнению с цинк-хромовыми композициями. Основной недостаток медьсодержащих катализаторов — их относительно низкая стабильность [7]. Результаты испытания промышленных цинк-медь-алюминиевых катализаторов газофазного синтеза метанола C79-5GL и C307 в жидкофазном процессе представлены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что для достижения высоких выходов метанола может быть применена как обогащенная, так и обедненная водородом смесь газов, при этом большинство современных работ посвящено изучению процесса при температурах 230–250 °C в диапазоне давлений смеси газов 2–4 МПа. [4, 8, 9, 11, 13–17].

На скорость образования метанола в этих условиях сильное влияние оказывают состав исходной газовой смеси, катализатор и способ его восстановления [4, 8, 9, 11, 16]. Так, авторы [4] использовали газофазное восстановление катализатора CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> смесью N<sub>2</sub> (95 %) и H<sub>2</sub> (5 %) с подъемом температуры от 122 до 207 °C. Восстановленный катализатор был испытан на смеси состава H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> = 37,4 : 46,3 : 7,7 : 8,6 при 237 °C и давлении 6,3 МПа. Скорость образования метанола составила 979 г(метанола)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup>. Авторы [8] восстановили аналогичный катализатор в жидкой фазе следующим образом: катализатор нагревали до 110 °C в среде азота для удаления остаточной воды, затем продолжали нагрев до 180 °C со скоростью 1 °C/мин в среде с 5 % H<sub>2</sub> и выдерживали 14 ч. Далее температуру поднимали до 190 °C и выдерживали 3 ч. На последней стадии температура и содержание водорода были увеличены в три этапа: 200 °C и 10 % H<sub>2</sub>;

210 °C и 15 % H<sub>2</sub>; 220 °C и 20 % H<sub>2</sub>. Скорость нагрева и время выдерживания на каждом этапе составили 1 °C/мин и 3 ч соответственно. Последующий синтез метанола с газовой смесью H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 72 : 10 : 4 : 14 при 220 °C и 2,6 МПа показал выход 199 г(метанола)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup>. Жидкофазное восстановление катализатора в работе [9] проводилось в смеси H<sub>2</sub> (10 %) и N<sub>2</sub> (90 %) при давлении 0,3 МПа. В ходе восстановления температура поднималась до 270 °C со скоростью 2 °C/мин, катализатор выдерживали при этой температуре 7 ч, после чего охлаждали до 240 °C. Восстановленный катализатор использовали в жидкофазном синтезе метанола с газовой смесью состава H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> = 68 : 24 : 5 под давлением 4,0 МПа. Скорость образования метанола составила 173 г(метанола)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup>. Таким образом, очевидно, что газофазное восстановление цинк-медь-оксидных катализаторов для жидкофазного синтеза метанола более эффективно, однако общепринятой процедуры восстановления на данный момент не существует.

Поиск возможных новых композиций каталитических систем привел к серии биметаллических катализаторов на основе меди с применением цинка, лантана, ванадия, иттрия, хрома или марганца в качестве второго металла [14]. Было установлено, что наиболее удачные композиции — Cu-Zn(70/30) и Cu-V(98,5/1,5) — при 250 °C, 3,0 МПа и составе газовой смеси H<sub>2</sub> : CO = 2 : 1 позволяют получать метанол с выходом 195 и 486 г(метанола)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup>, соответственно [14].

Более десяти лет изучается возможность жидкофазного синтеза метанола с применением палладийсодержащих каталитических систем на неорганических носителях либо модифицированных палладием существующих катализаторов, однако

по уровню активности такие катализаторы уступают промышленным цинк-медь-алюминий-оксидным системам и не превышают для лучших композиций 600 г(метанол)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup> при относительно низкой селективности по метанолу [18–22].

Несмотря на большое число исследований цинк-медь-алюминий-оксидных систем в жидкофазном процессе, данные об эффективности промышленных систем CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не систематизированы и ограничиваются значениями стационарных скоростей образования метанола при заданных температуре, давлении и составе газовой смеси, селективность процесса обычно не обсуждается.

Целью настоящей работы было испытание промышленного медно-цинкового катализатора газофазного синтеза метанола MEGAMAX<sup>®</sup> 700 в жидкофазном процессе, выявление зависимости скорости и селективности процесса от условий его проведения.

## Экспериментальная часть

### Материалы

Катализатор MEGAMAX<sup>®</sup> 700 (Süd-Chemie). Додекан (Aldrich), метанол (Aldrich), а также газы: водород, азот, оксид углерода (II), оксид углерода (IV) использовались без дополнительной очистки.

### Подготовка катализатора

Промышленный катализатор MEGAMAX<sup>®</sup> 700 (Süd-Chemie) дробили и для испытания отбирали фракцию менее 100 мкм. Катализатор восстанавливали в токе водорода (50 мл/мин) при 300 °С и хранили в среде азота. Состав катализатора по данным производителя представлен в табл. 2.

### Методика каталитического испытания

Схема проточной лабораторной установки жидкофазного синтеза метанола представлена на рис. 1. Перед началом экспериментов приготавливали исходную газовую смесь — синтез-газ: из баллонов с чистыми газами (1–4) через газораспределительный щит (5) газы по очереди подавали в буферный баллон (6), наполнение которого контролировали по манометру. Точный состав газовой смеси определяли методом газовой хроматографии. Проведение эксперимента: в реактор (7) вместимостью 25 мл, снабженный пропеллерной мешалкой, загружали 0,5 г катализатора и 12,5 мл додекана, продували

Таблица 2  
Компонентный состав катализатора MEGAMAX<sup>®</sup> 700 по данным производителя

Химический состав при прокаливании до 600 °С	Содержание, %
CuO	61,0±3,0
ZnO	28,0±2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0±1,5
Потеря при вспышке	11,0±2,0

водородом из баллона (1) и устанавливали давление водорода в реакторе 3,0 МПа, поток водорода 10 мл<sub>н</sub>/мин и нагревали до 240 °С при частоте вращения мешалки 250 об/мин. По достижении заданной температуры проводили восстановление катализатора в течение часа, после чего заменяли водород на синтез-газ из буферного баллона (6), устанавливали рабочее давление, скорость газового потока и повышали частоту вращения мешалки до 750 об/мин. Синтез метанола проводили при 240 °С. Отходящий парогазовый поток по обогреваемой магистрали через вентиль обратного давления (8) направлялся в хроматографическую систему онлайн анализа (9) и удалялся из системы через мыльно-пенный расходомер (10).

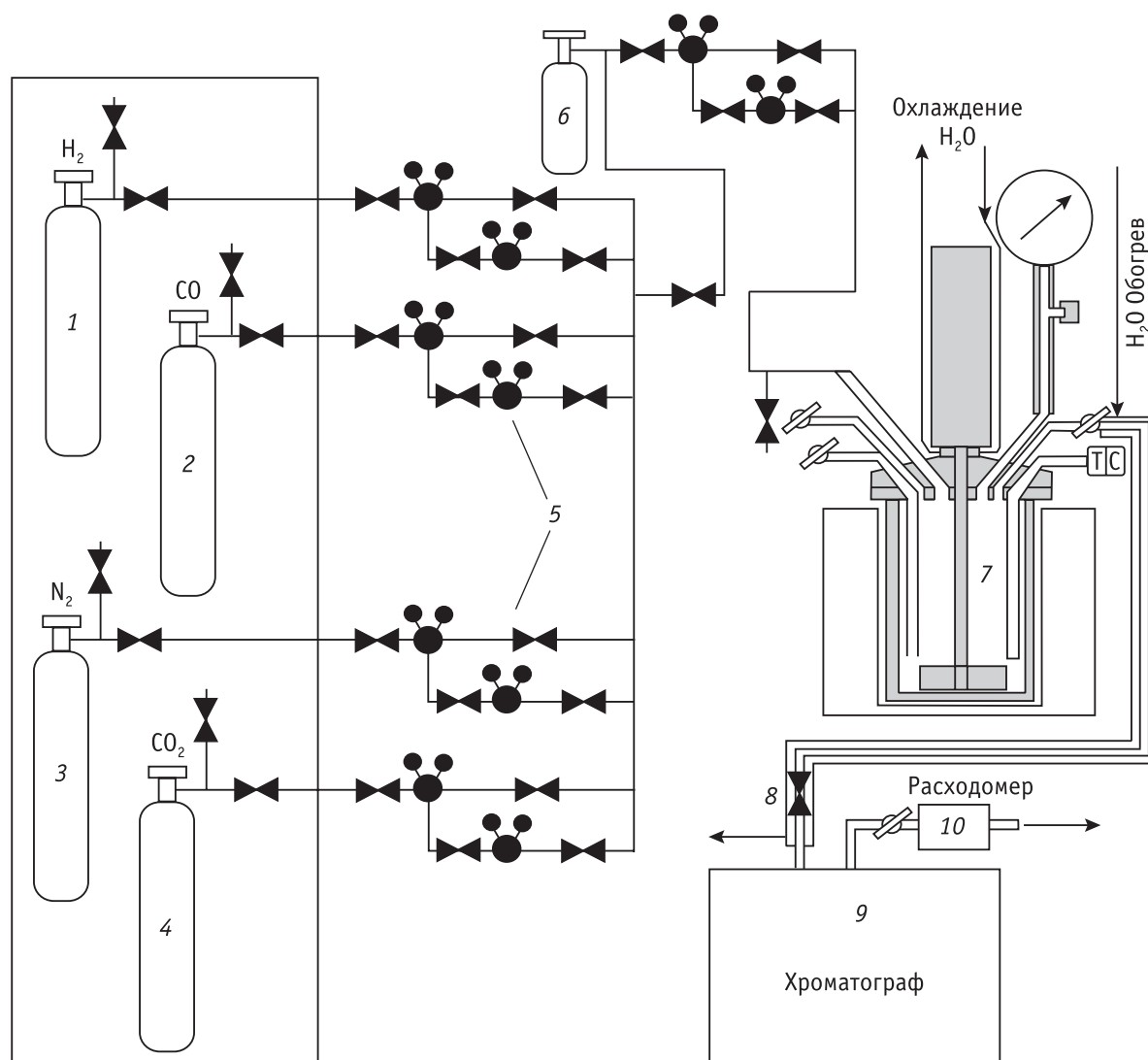
Исследование жидкофазного синтеза метанола включало две серии экспериментов:

- 1) с варьированием давления газовой смеси в диапазоне 0,5–7,0 МПа при скорости потока 40 мл<sub>н</sub>/мин;
- 2) с варьированием скорости газового потока в диапазоне 40–400 мл<sub>н</sub>/мин при давлении газовой смеси 2,0 МПа.

Исследования проводили с исходной газовой смесью двух составов: с мольным соотношением компонентов H<sub>2</sub> : CO : CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>, равным 65,2 : 22,0 : 7,3 : 5,5 (смесь 1) и 70,5 : 17,9 : 6,5 : 5,1 (смесь 2).

### Хроматографический анализ смеси

Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции определялся методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс 4000М», оснащенный детекторами ДТП и ПИД, подключенными последовательно, и автоматическим краном-дозатором с петлей вместимостью 1 мл. Для разделения всех компонентов парогазовой смеси использовалась насадочная колонка 2,5 м × 3 мм, заполненная адсорбентом MN-270 (Purolite Inc) фракции 125–250 мкм. MN-270 представляет собой ароматичес-



**Рис. 1.** Схема проточной лабораторной установки жидкофазного синтеза метанола:

1–4 – баллоны со сжатыми газами; 5 – газораспределительный щит; 6 – буферный баллон; 7 – реактор; 8 – вентиль обратного давления; 9 – газовый хроматограф; 10 – мыльно-пенный расходомер

кую сверхситую сетку с развитой удельной площадью поверхности ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что обеспечивает одновременное разделение газообразных и жидких компонентов пробы.

Для разделения смеси использовалось программирование температуры термостата  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (4 мин)  $\rightarrow 15^\circ/\text{мин}$  ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow 12 \text{ мин}$  ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Температура испарителя и детектора —  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ . Газ носитель — гелий,  $30 \text{ мл/мин}$ .

Скорость процесса рассчитывали по формуле

$$W = VC_{\text{мет}}60/m_{\text{кат}}$$

где  $W$  — скорость образования метанола,  $\text{мг/кг(кат)} \cdot \text{ч}^{-1}$ ;  $V$  — скорость газового потока,  $\text{мл}_\text{Н}/\text{мин}$ ;  $C_{\text{мет}}$  — кон-

центрация метанола в паро-газовом потоке,  $\text{мг/мл}_\text{Н}$ ;

$m_{\text{кат}}$  — масса катализатора, кг.

Интегральная селективность определялась как

$$S = \frac{n(\text{метанол})}{\sum n_{\text{продукт}}} \cdot 100 \%,$$

где  $S$  — селективность по метанолу, %;  $n$  — количество вещества в текущей пробе, моль.

## Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния способа восстановления катализатора на скорость образования метанола ( $W$ ) было установлено, что восстановление

Таблица 3  
Влияние способа восстановления катализатора на скорость образования метанола

Способ восстановления	Стационарная $W$ , г(метанола)/кг(кат.)·ч <sup>-1</sup> (240 °С, 3,0 МПа, смесь 1,40 мл <sub>н</sub> /мин)
Газообразный H <sub>2</sub> , 300 °С	70
H <sub>2</sub> в додекане, 300 °С	55

Скорость образования метанола,  
г(метанол)/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup>

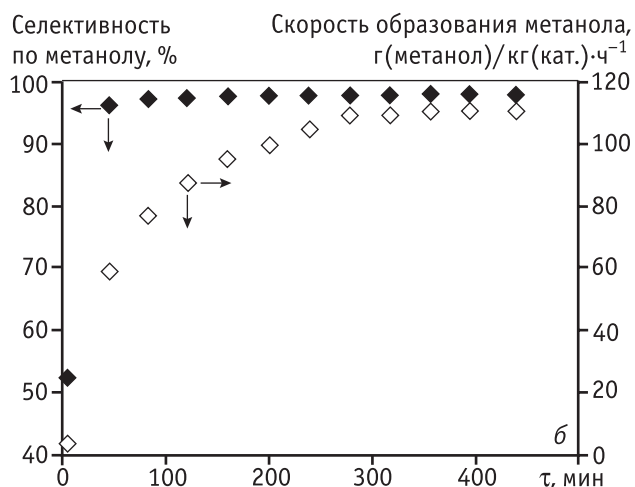
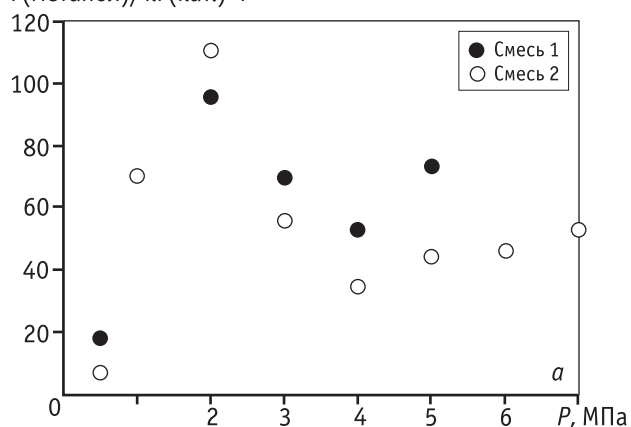
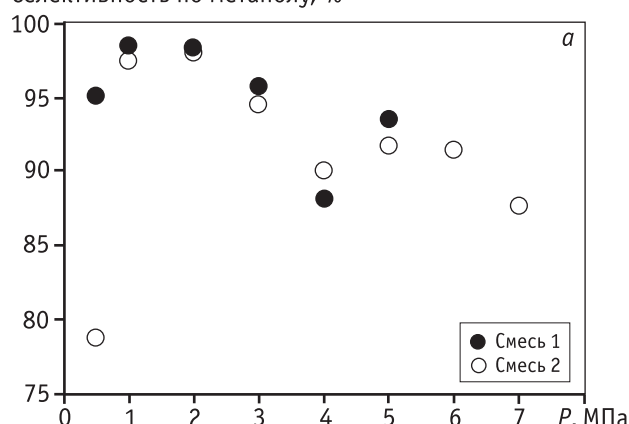


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости образования метанола от давления (а) и изменение скорости и селективности процесса по метанолу во времени при 2,0 МПа на смеси 2 (б). Условия: 240 °С, скорость потока 40 мл<sub>н</sub>/мин

в токе водорода в газовой фазе при 300 °С с последующим довосстановлением в жидкой фазе эффективнее жидкофазного восстановления, так как

Селективность по метанолу, %



CH<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH, моль/моль

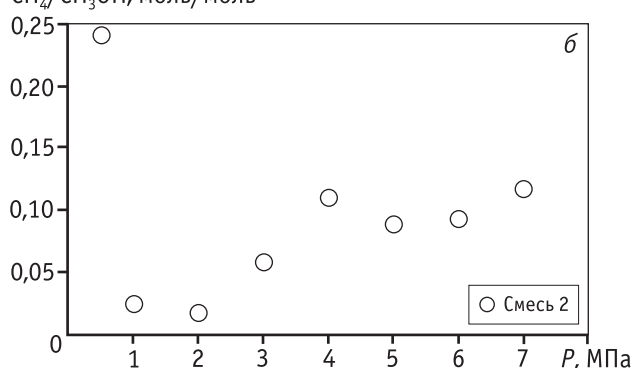


Рис. 3. Зависимость селективности образования метанола (а) и мольного соотношения метан : метанол в парогазовой смеси (б) от давления в стационарном режиме. Условия: 240 °С, скорость потока 40 мл<sub>н</sub>/мин

обеспечивает более высокие скорости образования метанола (табл. 3).

Исходя из этого дальнейшие эксперименты проводились на катализаторе, восстановленном в газовой фазе.

При исследовании зависимости скорости образования метанола от давления было установлено, что существуют, по крайней мере, две области максимума скорости — низкого (1,5—2,5 МПа) и высокого (выше 6,0 МПа) давлений (рис. 2, а), что хорошо согласуется с литературными данными для каталитической системы CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного состава [8, 11, 16]. Скорость образования метанола и селективность процесса быстро возрастают в начале процесса и остаются постоянными в течение всего эксперимента (см. рис. 2, б), что связано с достижением адсорбционного равновесия на поверхности катализатора. Зависимость селективности по метанолу от давления характеризуется наличием максимума

(98,1 %) в области давлений 1,0—2,0 МПа (рис. 3, а). При более высоких давлениях растет концентрация основного среди побочных продуктов — метана (см. рис. 3, б), что приводит к снижению селективности процесса по метанолу.

Известно [9, 23], что типичными побочными продуктами жидкофазного синтеза метанола являются низшие алканы, низшие спирты, диметиловый эфир, муравьиный альдегид и вода, муравьиная кислота и ее метиловый эфир [реакции (3)—(7)]. Однако при использовании катализатора MEGAMAX<sup>®</sup> 700 кроме метана были зафиксированы следовые количества этана и воды. Кислородсодержащие соединения представлены только целевым продуктом. Таким образом, при жидкофазном синтезе метанола

из множества возможных маршрутов явным образом реализуются реакции (1)—(3). В случае низкоселективного процесса, протекающего при давлениях 5,0—7,0 МПа, в парогазовой смеси появляются следы воды, что может быть обусловлено ускорением процесса по реакциям (3) и (4).

При увеличении скорости газового потока производительность катализатора по метанолу практически линейно увеличивается (рис. 4, а), достигая 730 г на килограмм катализатора в час при скорости потока 400 мл<sub>н</sub>/мин. Увеличение выхода метанола сопровождается ростом селективности процесса до 99,2 % (см. рис. 4, б).

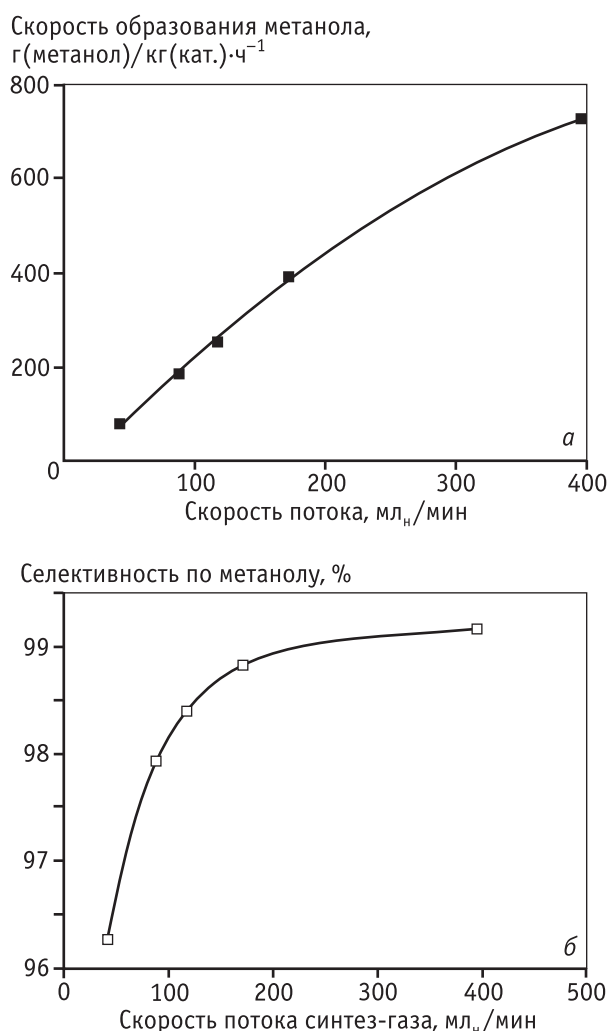
## Заключение

Промышленный медно-цинковый катализатор газофазного синтеза метанола MEGAMAX<sup>®</sup> 700 испытан в условиях жидкофазного процесса при вариации давления (0,5—7,0 МПа), состава и скорости потока газовой смеси (40—400 мл<sub>н</sub>/мин). Установлено, что зависимость селективности по метанолу от давления характеризуется наличием максимума в области давлений 1,0—2,0 МПа. При более высоких давлениях растет концентрация основного среди побочных продуктов — метана, что приводит к снижению селективности процесса по метанолу. Кроме метана, из побочных продуктов зафиксированы следовые количества этана и воды; во всем исследованном диапазоне давлений в парогазовой смеси отсутствовал типичный побочный продукт синтеза метанола — диметиловый эфир. Высокий выход метанола (730 г/кг(кат.)·ч<sup>-1</sup> и высокая селективность процесса по метанолу (более 99 %) свидетельствуют о возможности эффективного применения катализатора MEGAMAX<sup>®</sup> 700 в условиях жидкофазного синтеза и являются основой для проведения долгосрочных испытаний катализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки РФ  
(контракт 16.552.11.7080).*

## Литература

1. *Hu B., Fujimoto K.* // Appl. Catal. A-Gen. 2008. № 346. P. 174—178.
2. *Farsi M., Jahanmiri A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. № 18. P. 1088—1095.
3. *Van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M., Ding B., Strikwerda J.C.* // Catal. Today. 1999. № 48. P. 93—100.



**Рис. 4.** Зависимость скорости образования метанола (а) и селективности по метанолу (б) от скорости газового потока. Условия: 2,0 МПа, 240 °С, смесь 2, время реакции – 3 ч

4. Lee S., Sardesai A. // *Topic. Catalysis*. 2005 № 32. P. 197–207.
5. Quinn R., Dahl T.A., Toseland B.A. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2004. № 272. P. 61–68.
6. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
7. Розовский А.Я., Лин Г.Е. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 272 с.
8. Schimpf S., Rittermeier A., Zhang X., Li Z.-A., Spasova M., van den Berg M.W. E., Farle M., Wang Y., Fischer R.A., Muhler M. // *Chemcatchem*. 2010. № 2. P. 214–222.
9. Zhang X., Zhong L., Guo Q., Fan H., Zheng H., Xie K. // *Fuel*. 2010. № 89. P. 1348–1352.
10. Mabuse H., Hagihara K., Watanabe T., Saito M. // *Energy Comers. Mgmt.* 1997. Vol. 38. P. 437–442.
11. Hagihara K., Mabuse H., Watanabe T., Saito M. // *Catal. Today*. 1997. № 36. P. 33–37.
12. Бочкарев В.В. Оптимизация технологических процессов органического синтеза. Томск: Томский политехнич. ун-т, 2010. 185 с.
13. Van der Laan G. P., Beenackers A.A.C.M., Ding B., Strikwerda J. C. // *Catal. Today*. 1999. № 48. P. 93–100.
14. Matsuda T., Shizuta M., Yoshizawa J., Kikuchi E. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1995. № 125. P. 293–302.
15. Liawa B.J., Chenb Y.Z. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2001. № 206. P. 245–256.
16. Setinc M., Levec J. // *Chem. Eng. Sci.* 1999. № 54. P. 3577–3586.
17. Hu L., Wang X., Li X., Yu G., Wang F., Yu Z. // *Chem. Eng. Process.* 2007. № 46. P. 905–909.
18. Barrandeguy J., Chiavassa D.L., Collins S.E., Bonivardi A.L., Baltanás M.A. // *J. Catal.* 2002. № 211. P. 252–264.
19. Collins S.E., Delgado J.J., Mira C., Calvino J.J., Bernal S., Chiavassa D.L., Baltanás M.A., Bonivardi A.L. // *J. Catal.* 2012. № 292. P. 90–98.
20. Collins S.E., Baltanás M.A., Bonivard A.L. // *J. Catal.* 2004. № 226. P. 410–421.
21. Ali S.H., Goodwin J.G. // *J. Catal.* 1997. № 171. P. 339–344.
22. Melian-Cabrera I., Lopez G.M., G. Fierro J.L. // *J. Catal.* № 210. 2002. P. 285–294.
23. Tan Y., Xie H., Cui H., Han Y., Zhong B. // *Catal. Today*. № 104. 2005. P. 25–29.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

**В.Д. Кальнер, В.А. Полозов**

М.: Калвис, 2012. – 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.