УДК 665.656.02

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРЬЕРИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОКРЕКИНГА *н*-ГЕКСАНА

© 2012 г. **М.Д. Смоликов**[1,2], **Н.И. Горянская**[1], **Е.В. Затолокина**[1], **Д.И. Кирьянов**[1], **Л.И. Бикметова**[1], **В.П. Доронин**[1], **В.А. Дроздов**[1,2], **А.С. Белый**[1,2]

[1] Учреждение Российской академии наук. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН), г. Омск

[2] Омский государственный технический университет

Введение

Широкое использование двигателей внутреннего сгорания с высокой удельной мощностью требует высококачественного, высокооктанового бензина. Современные требования к качеству таких бензинов определяются не только уровнем эксплуатационных характеристик (октановое число, нагарообразующие свойства и др.), но и экологической безопасностью, предполагающей жесткое ограничение содержания ароматических углеводородов, в частности — бензола в товарном бензине [1].

Получение высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов возможно при перегруппировке их углеводородного состава. Достигается это увеличением в бензинах высокооктановых компонентов — продуктов изомеризации C_5—C_6 алканов и селективным удалением из бензинов при гидрокрекинге низкооктановых компонентов — парафинов нормального строения состава C_5—C_7.

Процесс селективного гидрокрекинга бензиновых фракций заключается в избирательном расщеплении низкооктановых *н*-парафинов для увеличения октанового числа продукта — компонента товарного автобензина. Повышение вклада изомеров в октановое число товарного бензина дает возможность производить этот вид топлива с меньшим содержанием экологически вредных ароматических углеводородов. К дополнительным преимуществам селектокрекинга можно отнести увеличение выхода пропана и бутана. В связи с заменой метилтретбутилового эфира (МТБЭ) на менее летучий этанол (прежде всего в США) необходимо корректировать увеличение давления паров товарного бензина [2], для чего целесообразно использовать образующиеся при селектокрекинге бутаны. Кроме того, избыточное количество газов C_3—C_4 является хорошим сырьем для нефтехимии.

Процесс селективного гидрокрекинга низкооктановых парафинов бензинового ряда в риформинг-бензине под названием «Селектоформинг» был запатентован фирмой «Mobil» (США) в начале 70-х годов прошлого века [3, 4]. В СССР подобный процесс был разработан ОАО «ВНИИНефтехим» для переработки низкооктановых бензинов-рафинатов [5] и изомеризата [6]. Практика промышленного освоения процессов показала недостаточную селективность в отношении расщепления *н*-парафинов.

Смоликов М.Д. *– канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru*

Горянская Н.И. *– аспирант того же института. Тел. тот же*

Затолокина Е.В. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ezat@ihcp.oscsbras.ru*

Кирьянов Д.И. *– технолог того же института. Тел. тот же*

Бикметова Л.И. *– аспирант того же института. Тел. тот же. E-mail: lbikmetova@ihcp.oscsbras.ru*

Доронин В.П. *– канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же*

Дроздов В.А. *– канд. хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел. тот же. E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru*

Белый А.С. *– д-р хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел. тот же. E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru*

Процесс осуществляли на бифункциональных Co-Mo-содержащих катализаторах на основе цеолита эрионит с добавками связующего оксида алюминия. Селектокрекинг проводили при высоких температурах, что снижало селективность и вовлекало в процесс изопарафиновые углеводороды. Данное явление нежелательно, так как снижает выход и октановые характеристики продуктов селектокрекинга.

В настоящей работе для приготовления бифункционального катализатора селективного гидрокрекинга C_5—C_6 алканов использовали цеолит феррьерит с размерами входных окон 0,43×0,54 нм [7]. Во внутренние каналы феррьерита могут проникать и подвергнуться гидрокрекингу только молекулы *н*-парафинов (кинетический диаметр молекул C_6—C_8 равен 0,49 нм). Изопарафины и ароматические углеводороды (кинетический диаметр 0,56 нм и выше) в каналы не проникают и не подвергаются превращению. В качестве металлического компонента для приготовления бифункцинального катализатора использовали платину.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали цеолит феррьерит производства фирмы «Zeolyst International» с кислотным модулем $SiO_2/Al_2O_3 = 20$. Перед синтезом катализаторов цеолит переводили в Н-форму, прокаливая при температуре 450 °С. Платину наносили из раствора аммиаката платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Перед нанесением платины носитель предварительно пропитывали по влагоемкости 1 н раствором аммиака с pH = 10÷11, взятым из расчета 2 % NH_3 от веса цеолита. Адсорбцию аммиаката платины цеолитом проводили из раствора в интервале температур от комнатной до 150 °С. Чтобы предотвратить вскипание раствора, пропитку проводили в автоклаве под давлением при фиксированной температуре в течение суток. Пропитанные образцы сушили на воздухе в сушильном шкафу при 120 °С и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °С в течение 1 ч. Для хемосорбционных и каталитических исследований катализаторы 1 ч восстанавливали водородом при 500 °С.

Исследование параметров пористой структуры образцов проводили на приборе Sorptomatic-1900 по изотермам адсорбции азота (–195,8 °С), диоксида углерода (при 0 °С) и водорода (при –195,8 °С). Перед измерениями образцы 12 ч тренировали в вакууме (до остаточного давления 0,1 Па) при температуре 450 °С.

Расчет удельной поверхности по азоту методом БЭТ вели в интервале относительных давлений паров азота P/P_s = 0,05÷0,33, принимая значение посадочной площадки молекулы азота 0,162 нм^2 [8]. Отметим, что в цеолитах, как и в других преимущественно микропористых образцах, значения $S_{БЭТ\text{-}N_2}$ имеют лишь кажущийся (эффективный) характер в силу объемного характера заполнения микропор.

Суммарный удельный объем пор V_s определяли по адсорбции азота при P/P_s = 0,996, принимая, что мольный объем адсорбата составляет 34,68 см^3/моль. Рассчитанные значения V_s соответствуют общему объему пор с размерами (по диаметру) от 0,5—0,7 до 460—480 нм. По классификации IUPAC поры с размерами до 2 нм относят к микропорам, в интервале 2—50 нм к мезопорам, а более — к макропорам [9]. В исследуемых цеолитсодержащих образцах микропористость формируется из объема внутрикристаллического пространства, а межкристаллический объем дает вклад в мезо- и макропористость.

Для детального изучения объема микропор применяли не только адсорбцию азота и водорода при –195,8 °С, но и диоксида углерода при 0 °С. Расчет объема микропор из полученных изотерм проводили методом ТОЗМ (теория объемного заполнения микропор) по уравнению Дубинина—Радушкевича [10]. Изотермы адсорбции диоксида углерода получали в области относительных равновесных давлений P/P_s от $4\cdot10^{-5}$ до 0,03. Анализ изотерм адсорбции в данной области относительных давлений позволяет рассчитать характеристики микропор с размерами не более 1,1 нм, т.е. оценить вклад ультрамикропор в образцах.

Измерение доли платины, локализованной внутри цеолитных каналов, на внешней поверхности и в области вторичной пористости (мезопоры) цеолитных кристаллов осуществляли методом (O_2—H_2)-титрования в атмосфере паров воды [11—13]. Метод был разработан и используется для измерения распределения поверхности платиновых частиц в порах разного размера на носителях SiO_2, Al_2O_3 [11, 12] и цеолитах [13]. Для определения количества платины внутри каналов цеолита достаточно двух измерений. В первом измерении методом титрования определяется вся поверхность нанесенной на цеолит платины в восстановленных при 500 °С катализаторах. Второе измерение проводится после предварительной адсорбции цеолитом паров воды при относительном давлении P/P_s = 0,3. Адсорбированная вода блокирует платину в микропорах цеолита, и таким

образом по реакции титрования определяется доля платины, локализованной в мезопорах (вторичная пористость) и на внешней поверхности цеолита.

Каталитические исследования реакции селектокрекинга *н*-гексана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным по оси реактора термопарным карманом. Загрузка катализатора в реактор — 2 $см^3$ фракции 0,25—0,75 мм. После загрузки катализатор восстанавливали в токе очищенного водорода при ступенчатом подъеме температуры до 500 °С и выдержкой в течение 1 ч при этой температуре. Каталитическую реакцию проводили в интервале температур 200—400 °С при давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 2 $ч^{-1}$ и мольном соотношении $H_2/н\text{-}C_6 = 5/1$.

Сырье — *н*-гексан марки х.ч., осушенный на молекулярном сите NaX, подавали насосом-дозатором в тройник смешения с водородом и затем в реактор. Продукты реакции анализировали on-line с помощью хроматографа Цвет-800 на капиллярной колонке Petrocol DH 50.2.

Обсуждение результатов

Характеристика катализаторов на основе феррьерита представлена в табл. 1.

Для приготовления катализаторов использовали Н-форму феррьерита, поэтому для адсорбционного закрепления платины на катионообменной матрице применяли в качестве исходного предшественника активного компонента аммиакат платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Эффективный размер гидротированной формы аммиаката Pt составляет около 0,46 нм [14], что близко к размерам входных окон феррьерита и может затруднить диффузию комплекса в цеолитные полости. Известно, что адсорбция катионов металлов при повышенной температуре способствует эффективному проникновению катионов в β-полости цеолитов типа Y [15]. Поэтому для увеличения подвижности платинового комплекса в растворе пропитка велась при повышенных температурах от комнатной и до 150 °С (табл. 1). Для пропитки катализаторов серии Pt/FER-1–4 использовали одинаковый по составу раствор, который при 100 % сорбции комплекса должен обеспечить массовое содержание платины в цеолитной матрице около 5 %. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры до 150 °С массовое содержание нанесенной на цеолит платины увеличивается более чем в 2 раза — от 1,3 до 2,8 %. Следовательно, увеличение температуры во время адсорбции платинового комплекса способствует продвижению фронта сорбции платины вглубь каналов и ее закреплению на обширной внутренней поверхности цеолита.

В табл. 1 приведены величины поглощения кислорода на платине (ОТ) в единицах атом О/атом Pt, измеренные методом (O_2—H_2)-титрования. Эксперименты по титрованию выполнены на исходной поверхности восстановленных катализаторов, когда величина поглощения кислорода (ОТ) характеризует всю доступную для хемосорбции поверхность нанесенного металла. Второе измерение по реакции титрования выполнено после предварительной адсорбции цеолитными катализаторами паров воды при P/P_s по методике [13], когда микропоры матрицы заполняются адсорбированной водой и платина, локализованная в микропорах, становится недоступной для молекул кислорода при титровании. Величина поглощения кислорода, измеренная при титровании после блокировки микропор водой ($ОТ_{H_2O}$), характеризует поверхность платины, локализованной снаружи цеолитных каналов.

Таблица 1
Характеристика катализаторов Pt/феррьерит

Индекс	Температура пропитки, *T*, °С	Содержание платины, мас.%	Поглощение кислорода, ОТ, атом О/атом Pt		Доля поверхности платины, %	
			ОТ	$ОТ_{H_2O}$*	снаружи	в каналах
Pt/FER-1	20	1,3	0,55	0,44	80	20
Pt/FER-2	60	2,0	0,60	0,28	74	26
Pt/FER-3	90	2,5	0,66	0,35	53	47
Pt/FER-4	150	2,8	0,93	0,36	39	61

* Поглощение кислорода при (O_2–H_2)-титровании после предварительной адсорбции паров воды при $P/P_s = 0,3$.

Прямое измерение количества платины снаружи каналов, рассчитанное из данных титрования с адсорбированной водой (см. табл.1), показало, что пропитка носителя аммиакатом на стадии нанесения платины при температурах, отличающихся от комнатной, способствует увеличению поверхности платины внутри каналов цеолита. Соответственно вклад в суммарную поверхность от «наружной» платины в ряду катализаторов Pt/FER-1—4 снижается с 80 до 39 %. Как видно из данных хемосорбции (см. табл. 1), с увеличением концентрации Pt количество поглощенного кислорода ОТ в расчете на один атом Pt также возрастает, что напрямую подтверждает увеличение дисперсности. Это служит дополнительным экспериментальным свидетельством в пользу продвижения фронта сорбции в каналы и закреплению Pt на обширной внутренней поверхности цеолитной матрицы.

В табл. 2—3 представлены результаты адсорбционных исследований параметров пористой структуры исходного носителя феррьерита и катализаторов после нанесения на цеолит платины. Для оценки возможных эффектов блокировки цеолитных каналов нанесенной платиной текстурные характеристики определяли по изотермам адсорбции газов N_2, CO_2 и H_2, имеющим различные эффективные размеры молекул. Согласно [16], кинетический диаметр для молекул N_2 = 0,380 нм, CO_2 = 0,33 нм и H_2 = = 0,283 нм. Расчеты, выполненные на основании изотерм адсорбции (табл. 2), показывают, что предельные количества адсорбированных газов при P = 1 атм (адсорбционная емкость) достаточно близки для всех адсорбатов. Поэтому можно сделать заключение о примерно одинаковой доступности микропор в каналах исходного феррьерита и об отсутствии заметных искажений при анализе микроструктуры по изотермам адсорбции исследованных зондовых молекул.

В табл. 3 приведены текстурные характеристики цеолита и катализаторов, полученные из анализа изотерм адсорбции N_2 и CO_2. Дано сравнение характеристик пористой структуры исходного феррьерита и в катализаторе с массовым содержанием Pt 2,8 % (Pt/FER-4). Также приведены сравнительные данные пористой структуры феррьерита, обработанного раствором аммиака для оценки возможных изменений текстурных характеристик вследствие растворения цеолита в растворе для пропитки.

Из таблицы следует, что в исходной матрице и в катализаторе объем микропор составляет 0,14—0,15 $см^3/г$, а величина их поверхности 300—385 $м^2/г$. Согласно данным [7], свободный объем феррьерита 0,28 $см^3/г$, а плотность каркаса 1,76 $см^3/г$. Рассчитанный из структурных данных объем микропор составляет 0,28/1,76 = 0,16 $см^3/г$, что согласуется с результатами расчета по адсорбции N_2 и CO_2. После нанесения платины до 2,8 мас.% фронт сорбции активного компонента продвигается в область микропор цеолита. На это указывают увеличение хемосорбции кислорода и увеличение поверхности платины в каналах (см. табл. 1). Вместе с тем проникновение металла, согласно результатам табл. 3, заметно не снижает объем микропор и площадь их поверхности. Таким образом, следует полагать, что доступность микропор в катализаторе сохраняется на том же уровне, что и для исходного цеолита. Поэтому селективность цеолитной матрицы пропускать в каналы только нормальные парафиновые

Таблица 2

Адсорбция азота, диоксида углерода и водорода на феррьерите (FER) при давлении 760 мм рт. ст.

Адсорбат	Температура адсорбции, T, °С	Адсорбированное количество, мкмоль/г
N_2	–195,8	4018
CO_2	0	3570
H_2	–195,8	3676

Таблица 3

Характеристики пористой структуры образцов (FER) по адсорбции азота (–195,8 °С), диоксида углерода (0 °С)

Образец	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Объем пор, V_Σ, $см^3/г$	Объем микропор, $V_{микро}$, $см^3/г$		Поверхность микропор, $S_{микро}$, $м^2/г$	
			N_2	CO_2	N_2	CO_2
FER	365	0,22	0,14	–	310	–
FER обработан NH_4OH	374	0,24	0,15	0,15	330	381
2,8 мас.% Pt/FER	363	0,22	0,14	0,15	300	385

углеводороды состава C_6—C_8 должна сохраняться в катализаторах без изменений.

На рис. 1—3 представлены результаты реакции превращения *н*-гексана на феррьерите и катализаторах Pt/FER. Из рис. 1 следует, что исходный цеолит (образец FER) активен в реакции превращения *н*-C_6 в диапазоне температур 250—470 °С, при этом 50 %-ная конверсия достигается при температуре 360 °С, а 100 %-ная конверсия *н*-гексана — при 470 °С. Наибольший выход продуктов селективного крекинга наблюдается при температурах 400—410 °С (рис. 2). В области более высоких температур конверсия достигает 95—98 %, однако выход продуктов C_3—C_4 снижается, что свидетельствует о протекании вторичных реакций с образованием газообразных продуктов состава C_1—C_2. Активность в направлении изомеризации *н*-гексана для исходного цеолита невелика. По данным на рис. 3, выход изомеров гексана составляет 3—4 % в диапазоне температур 340—370 °С.

Нанесение на феррьерит Pt существенно увеличивает конверсию *н*-гексана (рис. 1). Конверсия на уровне 50 % для катализаторов Pt/FER достигается при температурах 280—290 °С, что на 70—80 °С ниже, чем для исходного цеолита.

В отличие от цеолита реакция превращения *н*-гексана после нанесения Pt протекает по двум направлениям. Первое обусловлено селективным гидрокрекингом *н*-гексана в цеолитных каналах с участием закрепленной в каналах платины. Как следует из результатов, представленных в табл. 1, в ряду образцов от Pt/FER-1 до Pt/FER-4 возрастает доля платины, локализованной в цеолитных каналах. Повышается и активность катализаторов — на возрастание активности в ряду образцов Pt/FER указывает уменьшение температуры реакции, которая необходима для достижения одинакового выхода газообразных продуктов селектокрекинга C_3—C_4 (рис. 2).

Второе направление превращения *н*-гексана обусловлено образованием углеводородов изомерного строения и связано с наличием платины в мезопорах (вторичная пористость) и на внешней поверхности цеолита. Внутри каналов углеводороды изомерного строения не образуются, так как их кинетический диаметр превышает размеры цеолитных каналов феррьерита. Как видно из рис. 3, выход изомеров гексана увеличивается с возрастанием доли наружной Pt.

В табл. 4 представлены показатели превращения *н*-гексана при температуре 300 °С, при которой конверсия *н*-гексана приближается к 80 %. Дальнейший подъем температуры вызывает снижение селективности и развитие вторичных реакций с образованием газообразных продуктов состава C_1—C_2. Из приведенных результатов следует, что

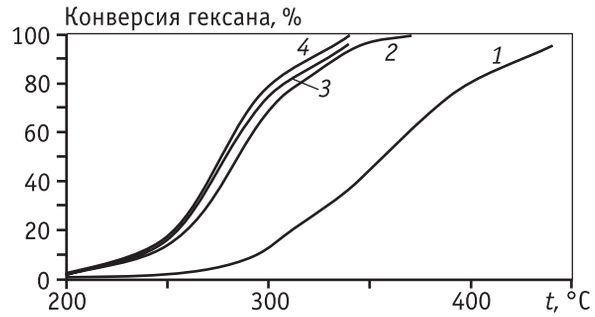

Рис. 1. Конверсия *н*-гексана в зависимости от температуры превращения на цеолите FER и на катализаторах Pt/FER

FER (*1*), Pt/FER-1 (*2*), Pt/FER-3 (*3*), Pt/FER-4 (*4*)

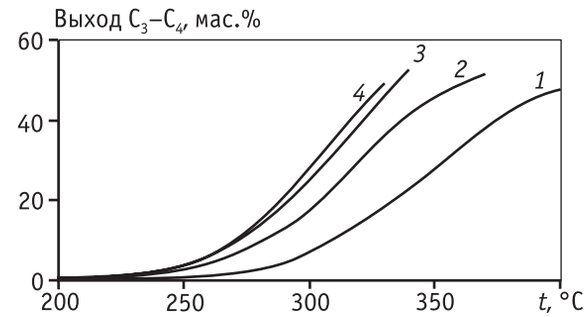

Рис. 2. Выход C_3–C_4 в зависимости от температуры превращения *н*-гексана на цеолите FER и на катализаторах Pt/FER с различной долей Pt внутри каналов цеолита

FER (*1*), Pt/FER-1 (*2*), Pt/FER-3 (*3*), Pt/FER-4 (*4*)

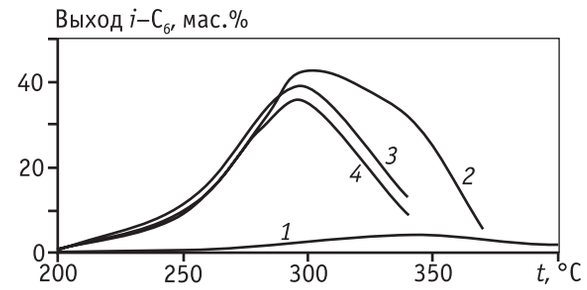

Рис. 3. Выход изомеров гексана в зависимости от температуры превращения *н*-гексана на цеолите FER и на катализаторе Pt/FER с различной долей Pt на внешней поверхности цеолита

FER (*1*), Pt/FER-1 (*2*), Pt/FER-3 (*3*), Pt/FER-4 (*4*)

Таблица 4

Показатели реакции превращения *н*-гексана на катализаторах с различной долей Pt внутри каналов и снаружи

Индекс образца	Доля поверхности платины, S_{Pt}, %		Конверсия *н*-гексана, %	Селективность по направлениям, %	
	внутри каналов	снаружи		селектокрекинг	изомеризация
Pt/FER-1	20	80	68	26	63
Pt/FER-2	26	74	71	28	55
Pt/FER-3	47	53	75	33	47
Pt/FER-4	61	39	78	46	45

Примечание. Условия реакции: t = 300 °С, P = 1,5 МПа, ОСПС = 2 $ч^{-1}$, $H_2/н\text{-}C_6$ = 3.

в ряду катализаторов Pt/FER-1–4 с увеличением доли платины внутри каналов цеолита от 20 до 61 % конверсия гексана увеличивается от 68 до 78 %. При этом селективность гидрокрекинга возрастает от 26 до 46 %. Селективность реакции изомеризации, напротив, падает с увеличением доли внутриканальной платины и растет с увеличением доли платины снаружи каналов. Полученные результаты объясняются тем, что внутри каналов цеолита могут протекать только реакции крекинга с расщеплением парафиновых углеводородов нормального строения. На поверхности цеолита возможны оба направления превращения *н*-гексана — изомеризация и гидрокрекинг.

При температуре до 300 °С на поверхности катализаторов Pt/FER-1–4 в основном протекают реакции изомеризации *н*-гексана, при этом чем больше платины на внешней поверхности (максимальная доля — для Pt/FER-1), тем выше выход изомеров. И, наоборот, чем больше платины сосредоточено на внутренней поверхности цеолита (максимальная доля — для Pt/FER-4), тем больше выход продуктов C_3—C_4. При температуре выше 300 °С селективности, а следовательно, и выходы продуктов по обоим направлениям снижаются за счет усиления реакций вторичного крекинга продуктов превращения на внешней поверхности цеолита.

Заключение

Разработан способ приготовления платиносодержащих катализаторов на основе цеолита феррьерит. Подобраны условия синтеза катализаторов для преимущественного закрепления платины на внутренней поверхности цеолита (в каналах).

В результате нанесения платины на феррьерит активность катализаторов в реакции превращения *н*-гексана увеличивается, проявляясь тем, что конверсия на уровне 50 % достигается при температурах на 70—80 °С ниже, чем для цеолита. При нанесении платины из раствора аммиаката в диапазоне температур 90—150 °С более половины (50—60 %) активной поверхности Pt локализуется внутри цеолитных каналов. Оставшаяся поверхность платины сосредоточена в области вторичной пористости (мезопоры) и на внешней поверхности феррьерита.

Исследование превращения *н*-гексана показало, что платина существенно изменяет направление превращения *н*-гексана. В интервале температур до 300 °С на катализаторах Pt/FER протекают реакции гидрокрекинга *н*-гексана в каналах цеолита с участием закрепленной в них платины. Платина, локализованная на внешней поверхности цеолита, обусловливает интенсивное протекание реакции изомеризации. Выход изомеров гексана достигает 46—47 мас.%.

Применение систем на основе Pt/FER для селективного удаления *н*-парафинов в процессах типа селектоформинг имеет преимущества, обусловленные превращением углеводородов *н*-C_6—C_8 как в направлении образования сжиженных газов состава C_3—C_4, так и к увеличению содержания в жидких продуктах изомеров, имеющих более высокие октановые числа. Применительно к облагораживанию высокооктановых компонентов — риформинг-бензину, изомеризату — переработка их на феррьеритсодержащих катализаторах с добавками платины позволит улучшить октановые и экологические показатели этих компонентов.

Практическое использование разработанных катализаторов возможно после дооборудования действующих промышленных установок риформинга дополнительным реактором. Применение катализаторов на основе Pt/феррьерит в последнем по ходу

реакционной смеси реакторе позволит селективно удалять низкооктановые непревращенные парафиновые углеводороды с увеличением октанового числа продукта — риформинг-бензина на 3—5 пунктов.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118, г. Москва «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
2. *Maesen T.L.M., Beerdsen E.* // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 273. P 278.
3. *Chen N.G.* // Oil and Gas J. 1968. № 47. P. 154.
4. Пат. 3379640 (США), 3844934 (США), 3849290 (США).
5. *Георгиевский В.Ю., Маслянский Г.Н., Розенблит А.Б.* // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 10. С. 14.
6. *Бровко В.Н., Бурсиан Н.Р., Варшавский О.М.* // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 2.
7. *Meier W.M., Olson D.H.* // Atlas of zeolite structure types. Butterworths. London, 1987. P. 167.
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 310.
9. *Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H.* et.al. // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 8. P. 1739.
10. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд. ВАХЗ, 1972. С. 126.
11. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 703.
12. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1414.
13. *Drozdov V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P., Smolikov M.D., Kireeva T.V.* // In: Abstracts (Part I) Russian-Korean Seminar on Catalysis, N-sk. 1995. P. 67.
14. *Гринберг А.А.* Введение в химию координационных соединений. М.: Химия, 1966. С. 682.
15. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. С. 261.
16. *Брек С.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1987. С. 778.

УДК 544.478.023.5; 544.476.2; 544.473-039.63

ПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА МАССИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. **Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, С.В. Дмитриев, М.С. Мельгунов, Р.А. Буянов**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Введение

Производство хлорорганических соединений является одним из наиболее многотоннажных в химической промышленности. Оно потребляет до 75 % всего производимого хлора. При этом (в мировом масштабе) образуются миллионы тонн хлорорганических отходов (ХОО) [1]. Почти все они чужеродны природе (ксенобиотики), токсичны, канцерогенны и способны к накоплению в пищевых цепочках [2].

Вследствие этого на протяжении последних десятилетий в мире ведутся многочисленные исследования и разработки методов уничтожения ХОО или их переработки в полезные продукты. Поток публикаций и патентов на эту тему в мировой на-