

541. 128 : 66097.3 : 66094.3

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ γ -, χ - Al_2O_3 ОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2012 г. **В.Ш. Бахтадзе,**
В.П. Мосидзе,
Д.Г. Картвелишвили,
Р.В. Джанджгава,
Н.Д. Харабадзе

Институт неорганической химии и электрохимии
Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили

Введение

В технологии катализаторов широко применяются низкотемпературные модификации оксида алюминия, в частности γ - Al_2O_3 . Однако в чистом виде без дополнительной технологической обработки они не вполне подходят для приготовления высокотемпературных катализаторов. Проведенные ранее исследования Mn-Pd , Pd , Pt и Co-Mn катализаторов окисления CO [1–3] и конверсии метана водяным паром [4] показали, что физико-химические свойства оксидно-алюминиевых носителей можно улучшить, введя в них небольшое количество модификаторов. Они образуют с оксидом алюминия термостабильные соединения, обладающие более высокими термомеханическими и каталитическими свойствами, чем исходный оксид алюминия. Показано, что при модифицировании оксида алюминия катионами кальция на поверхности возникают координационно-ненасыщенные ионы Ca^{++} , образующие новые электроноакцепторные центры [5]. После термообработки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ протекают сложные фазовые превращения, кото-

рые приводят к образованию алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) и высокотемпературной фазы $\text{ae-Al}_2\text{O}_3$.

В работе [6] были исследованы образцы, приготовленные следующими 3 способами:

- 1) введение прокаленного оксида кальция в шихту перед формированием гранул;
- 2) добавление раствора нитрата кальция в пасту перед формированием гранул;
- 3) пропитка гранул готового промышленного носителя γ -, χ - Al_2O_3 (марка ШН-2, ТУ-6-02-459–75) раствором нитрата кальция. Массовое содержание оксида кальция в исследуемых образцах составляло 1–3 %.

Было показано, что при прокаливании пропитанных нитратом кальция гранул алюмооксидного носителя при температуре 600–900 °С площадь удельной поверхности носителя незначительно уменьшается. Характерной особенностью данной области (600–900 °С) является интенсивное протекание реакции взаимодействия высокодисперсной фазы оксида кальция (играющей роль аморфной фазы) с кристаллической фазой оксида алюминия (представляющей жесткий скелет). Согласно теории физико-химической механики дисперсных тел [7], такое сочетание фаз является наиболее благоприятным для создания механически прочной структуры.

Некоторые закономерности взаимодействия отдельных модификаций γ -, χ -, ae -, α - Al_2O_3 с оксидом кальция при различном их соотношении и температуре исследовались в работе [8]. Определены кон-

Бахтадзе В.Ш. – канд. техн. наук, руководитель лаборатории катализа Агладзе (0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11). Тел.: (99532) 54-15-56. E-mail: vbakhtkat@yahoo.com

Мосидзе В.П. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail тот же

Картвелишвили Д.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail тот же

Джанджгава Р.В. – науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail тот же

Харабадзе Н.Д. – канд. техн. наук, науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail тот же

Таблица 1

Фазовый состав образцов Al_2O_3 различных модификаций в смеси с CaO после термообработки при 900 °С в течение 16 ч [8]

Состав образцов	Содержание окристаллизованных фаз		Соотношение фаз (CA/CA_2)
	CA	CA ₂	
γ -, χ - Al_2O_3 + 5 мас.% Ca	—	основная	—
γ -, χ - Al_2O_3 + 15 мас.% Ca	основная	основная	1:1
α - Al_2O_3 + 5 мас.% Ca	до 5 мас.%	основная	1:9
α - Al_2O_3 + 15 мас.% Ca	основная	основная	1:1
α - Al_2O_3 + 5 мас.% Ca	основная	—	—
α - Al_2O_3 + 15 мас.% Ca	основная	—	—

центрационные пределы образования алюминатов кальция CA_2 и CA . Показано, что фазы моно- и диалюминатов кальция можно формировать, регулируя содержание оксида кальция в носителе из оксида алюминия, а также в зависимости от модификации последнего (табл. 1). Они отличаются друг от друга строением кристаллической решетки и основными физико-химическими характеристиками.

В задачу данной работы входило исследование характера фазовых превращений низкотемпературных модификаций оксида алюминия в зависимости от количества введенного оксида кальция в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Проанализированы причины, замедляющие процесс фазовых превращений оксида алюминия. Изучена пористая структура модифицированного, алюмокальциевого носителя (марка ШН-2М). Описаны технологические условия нанесения Pt и Pd на поверхность носителя ШН-2М. Приведены результаты сравнительных испытаний активности Mn—Pd, Pd и Pt катализаторов в реакции окисления CO и глубокого окисления бутана.

Методика эксперимента

Приготовление образцов

Модифицирование промышленного алюмооксидного носителя γ -, χ - Al_2O_3 (марка ШН-2) проводили путем пропитки водным раствором нитрата кальция из расчета содержания в конечном продукте 4–5 мас.% CaO по методике, описанной в [1]. Нанесение палладия на модифицированный носитель ШН-2М (ТУ-6-02-7-124–79) проводили, пропитывая его водным раствором хлористого палладия из расчета содержания 0,1; 0,2 и 0,3 мас.% Pd. После сушки при 80–100 °С (8 ч) и прокаливании в электропечи в воздушной среде при 350–400 °С (2 ч) образцы обрабатывали 4–5 %-ным раствором амми-

ачной воды с повторной сушкой и термообработкой при 300–350 °С. Платиновые катализаторы ПЛК-1 (0,1 мас.% Pt) и ПЛК-2 (0,2 мас.% Pt) готовили путем пропитки носителя ШН-2М водным раствором платинохлористоводородной кислоты. Поверхностного нанесения активных компонентов добивались, поддерживая в растворе определенную концентрацию ионов Cl^- .

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного ШН-2 и модифицированного ШН-2М носителей проводили с использованием фокусирующей камеры-монокроматора FR-552 на медном K_α -излучении по методике, описанной в [9]. В качестве внутреннего стандарта применен кремний (Si) полупроводниковой чистоты. Тщательно перетертые в агатовой ступке образцы наносились на кальку (навеска не более 0,001 г) и снимались сериями по четыре образца одновременно на одну фотопленку. Экспозиция рентгеновского анализа составляла 60 ± 5 мин, что позволяло надежно проследить за количественным и качественным изменением фазового состава образцов в зависимости от температуры обработки и количественного содержания оксида кальция в них. Чувствительность камеры FR-552 до 1 % примесной фазы, а разрешающая способность — $0,01^\circ \theta$.

Для идентификаций отдельных фаз были использованы данные по оксиду алюминия:

α - Al_2O_3 ASTM	4–0877 по линии $d = 1,40; 2,59$ и $2,13 \text{ \AA}$;
α - Al_2O_3 ASTM	10–173 по линии $d = 2,09; 2,55$ и $1,60 \text{ \AA}$;
θ - Al_2O_3 ASTM	23–1009 по линии $d = 1,40; 2,84$ и $2,74 \text{ \AA}$;

по алюминату кальция:

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ASTM 23–1037

по линии $d = 3,50; 2,60$ и $4,44 \text{ \AA}$.

Для определения среднего радиуса и объема пор носителей использовались поромеры низкого и высокого давления МА-3М-1. Распределение отдельных элементов (Al, Ca) по объему гранул носителя ШН-2М изучалось методом рентгеноспектрального микроанализа на электронном микронзонде MS-46 фирмы «Сатеса» (Франция).

Каталитическая активность образцов в реакции окисления СО определялась безградиентным методом на проточно-циркуляционной установке. В реактор загружалась навеска катализатора 1 г (целое зерно диаметром 4 мм). Начальная концентрация СО в смеси с воздухом составляла 1 об.%. Объемная скорость подачи газовой смеси в реактор – 10 л/ч, скорость циркуляции – 500–700 л/ч. Углекислый газ из системы не удалялся. Анализ реакционной смеси на содержание СО до и после реактора проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. Активность катализаторов характеризовалась температурой достижения заданных степеней превращения СО (25; 50; 75; 85 %).

В реакции глубокого окисления бутана каталитическая активность определялась безградиентным методом на многоканальной проточно-циркуляционной установке. Продукты реакции – CO_2 и H_2O – из системы не удалялись. Для опытов брали навеску катализатора 5 г (целое зерно диаметром 4 мм и фракция 1–2 мм). Исходная смесь содержала 0,5 об.% бутана в воздухе. Каталитическую активность определяли при температурах 300; 350 и 400 °С по скорости реакции окисления бутана ($\text{cm}^3 \text{C}_4\text{H}_{10}/\text{с} \cdot \text{г}$ катализатора).

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведен фазовый состав образцов носителей ШН-2 и ШН-2М после прокаливания в воздушной среде при температуре 1000 °С в течение 50 ч. Исходный носитель ШН-2 представляет собой γ - и χ - Al_2O_3 . В процессе термообработки происходят фазовые превращения с образованием α -, β - и θ -фаз оксида алюминия, которые, по визуальной оценке интенсивности, находятся в следующих соотношениях: α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40$ –50 %, β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40$ –50 % и θ - Al_2O_3 , которая, по-видимому, не превышает 5–10 %. Кроме линий основных фаз на рентгенограмме носителя ШН-2 обнаружены дополнительные

Таблица 2

Фазовый состав образцов носителей ШН-2 и ШН-2М после термообработки при 1000 °С в течение 50 ч

Образец	Фазовый состав, мас. %
ШН-2	α - Al_2O_3 – 40–50 % β - Al_2O_3 ~ 40–50 % θ - Al_2O_3 не более 5–10 % γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ не более 1–3 %
ШН-2М	CA_2 ~ 40 % β - Al_2O_3 ~ 60 % присутствие других фаз не обнаружено

линии $d = 6,1; 3,16; 2,34; 1,86 \text{ \AA}$ и достаточно слабые линии $d = 1,234$ и $1,189 \text{ \AA}$ (ASTM 21–1307). Основные линии этой фазы накладываются на линии β - Al_2O_3 , что не противоречит предположению о присутствии γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ в образце ШН-2. Массовое содержание γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, по визуальной оценке, не превышает 1–3 мас.%. Незначительные количества γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ могут объясняться наличием в исходном образце небольшого количества влаги. Дальнейшая термическая обработка образца ШН-2 может рассматриваться как гидротермальная, в условиях которой образуется γ - $\text{AlO}(\text{OH})$.

Рентгенограммы образцов ШН-2М исходного и прокаленного при 1000 °С в течение 50 ч в отношении фазового состава компонентов полностью идентичны. Следует отметить, что образец, прокаленный при 1000 °С, т.е. при более высокой температуре, чем исходный образец ШН-2М, гораздо лучше окристаллизован, о чем свидетельствуют четкие дифракционные линии рентгенограммы.

Фазовый состав образца ШН-2М отвечает двум соединениям: CA_2 – 40 % и β - Al_2O_3 – 60 %. Других примесных фаз не обнаружено.

Результаты исследований фазового состава образцов ШН-2 и ШН-2М позволяют заключить, что оксид кальция в образце ШН-2М полностью взаимодействует с оксидом алюминия, образуя соединение CA_2 , в результате чего фаза α - Al_2O_3 исчезает. Реакция твердофазного взаимодействия оксида кальция с оксидом алюминия носит диффузионный характер. Этот процесс приводит к измельчению и нарушению совершенства кристаллов как α - Al_2O_3 , так и β - Al_2O_3 . В результате этого дифракционные линии β - Al_2O_3 на рентгенограмме образца ШН-2М, подверженного температурной обработке, являются более размытыми и широкими, чем на рентгенограмме ШН-2.

Термообработка модифицированного оксидом кальция носителя ШН-2 при 900 °С в течение 10 ч завершает процесс химического взаимодействия между указанными фазами. Дальнейшая термообработка при 1000 °С не меняет полученной картины, хотя и отражается на поверхностно-структурных свойствах носителя (удельная поверхность и пористая структура).

Чтобы проследить за процессом фазовых превращений при постепенном повышении концентрации СаО в носителе ШН-2, проведен рентгенофазовый анализ следующих систем:

Образец I – ШН-2;

Образец II – ШН-2 + 1 мас.% СаО;

Образец III – ШН-2 + (4–5) мас.% СаО;

Образец IV – ШН-2 + (7–8) мас.% СаО.

Все образцы прокаливали при температурах 880–900, 1000 и 1200 °С в воздушной среде в течение 24 ч. Результаты рентгенофазового анализа процесса приведены в табл. 3.

Отсюда можно заключить, что при температурах прокаливания 880–900 и 1000 °С начальной фазой рекристаллизации является α -Al₂O₃. Интенсивность линии рентгенограмм этой фазы увеличивается пропорционально времени и температуре прокаливания образца. При температуре прокаливания 1000 °С α -Al₂O₃ содержится в хорошо окристаллизованном виде, что выражается в четких и ясных дифракционных линиях на рентгенограмме. Количественное содержание α -Al₂O₃ в образце ШН-2-1000 °С, по визуальной оценке интенсивности дифракционных линий на рентгенограмме, составляет не менее 80 мас.%. Обнаруживается также присутствие некоторых фаз: α -Al₂O₃ ~ 10 мас.% и

θ -Al₂O₃ – до 5–10 мас.%. Рентгенограммы образцов ШН-2, прокаленных при 1000 °С в течение 12 и 24 ч, идентичны, а количественное соотношение фаз α , α - и θ -Al₂O₃ примерно одинаково, хотя отмечается некоторая тенденция к увеличению содержания α -Al₂O₃ за счет уменьшения количества α -Al₂O₃. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа носителя ШН-2, приведенного выше (см. табл. 2).

При внесении в образец ШН-2 до 1,0 мас.% СаО скорость фазовых превращений γ -, χ -Al₂O₃ замедляется, и тем резче, чем выше температура термообработки. Рентгенограммы серии образцов, содержащих около 1 % СаО и прокаленных при температурах 880–900 и 1000 °С, свидетельствуют о замедлении процессов кристаллизации α -Al₂O₃, а также других фаз оксида алюминия. Например, на рентгенограмме образца ШН-2 + 1 мас.% СаО, прокаленного при температуре 1000 °С, наблюдается основная часть слабых диффузных линий α -Al₂O₃, тогда как линии фаз α - и θ -Al₂O₃ полностью отсутствуют. Если сравнить интенсивность этих линий с рентгенограммой чистого образца ШН-2, прокаленного при 1000 °С, то можно заметить, что количество и интенсивность линий α -Al₂O₃ на рентгенограмме образца с кальцием меньше, хотя по мере увеличения продолжительности прокаливания при 1000 °С степень окристаллизованности α -Al₂O₃ увеличивается.

Не останавливаясь на анализе причин, замедляющих процесс фазовых превращений γ -Al₂O₃ при введении до 1 мас.% СаО, следует отметить общую закономерность кристаллизации фаз оксида алюминия – она протекает через стадию образования α -Al₂O₃. Действительно, фаза α -Al₂O₃ присутствует

Таблица 3

Фазовый состав образцов носителей ШН-2 + СаО после термообработки в течение 24 ч

Содержание СаО, мас.%	Фазовый состав при температурах обработки			Примечание
	880–900 °С	1000 °С	1200 °С	
–	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ ~ 80 % α -Al ₂ O ₃ ~ 10 % θ -Al ₂ O ₃ ~ 5 %	–	Окристаллизованность α -Al ₂ O ₃ увеличивается с повышением температуры отжига
1	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	–	Кристаллизация α -Al ₂ O ₃ недостаточно выражена из-за влияния СаО
4–5	α -Al ₂ O ₃	Са ₂ , α -Al ₂ O ₃ следы	Са ₂ ~ 50 % α -Al ₂ O ₃ , ~ 50 % α -Al ₂ O ₃ < 1 %	С повышением температуры отжига увеличивается кристаллизация α -Al ₂ O ₃
7–8	α -Al ₂ O ₃	Са ₂ , α -Al ₂ O ₃ следы	–	Характер фазовых превращений аналогичен серии с (4–5) мас.% СаО

на всех рентгенограммах изученных нами образцов и достаточно надежно идентифицируется по основным линиям дифрактограмм.

Чтобы определить причины, замедляющие процессы полиморфных фазовых превращений оксида алюминия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, нами был проведен рентгенофазовый анализ образцов ШН-2, содержащих 4–5 и 7–8 мас.% CaO и прокаленных при температурах 880–900 и 1000 °С. Увеличение концентрации CaO до 4–5 мас.% еще больше замедляет процесс кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В образце ШН-2 + (4–5) мас.% CaO , прокаленного при 1000 °С, фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти не наблюдается. Вместо процесса фазовых превращений оксида алюминия при этой температуре образуется новая фаза – CA_2 . О ней свидетельствуют яркие и четкие линии рентгенограммы этого образца. При дальнейшем возрастании температуры термообработки образцов этой серии до 1200 °С образуются те фазы Al_2O_3 , которые наблюдались в чистом образце ШН-2, отожженном при 1000 °С. Увеличение температуры отжига вызывает кристаллизацию фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Конечным продуктом этой реакции являются фазы CA_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение концентрации CaO до 7–8 мас.% не изменяет характер фазовых превращений, которые протекают в образцах, содержащих 4–5 мас.% CaO . Все рентгенограммы образцов ШН + (7–8) мас.% CaO аналогичны по виду соответствующим рентгенограммам серии ШН-2 + (4–5) мас.% CaO .

Выводы

1. Фазовые переходы в образцах γ -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекают через стадию образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и завершаются кристаллизацией $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре

1000 °С в условиях выполненных экспериментов.

2. Введение в образцы носителя ШН-2 оксида кальция замедляет процесс фазовых превращений Al_2O_3 , что обусловлено конкурирующим процессом взаимодействия Al_2O_3 с CaO , приводящего к образованию CA_2 . Для образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и других модификаций Al_2O_3 в образцах, содержащих CaO , требуются дополнительные энергетические затраты, т.е. повышение температуры и увеличение продолжительности прокаливания. Конечным продуктом фазовых превращений Al_2O_3 , протекающих через стадию образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Увеличение концентрации оксида кальция с 4–5 до 7–8 мас.% существенно не изменяет характер фазовых превращений Al_2O_3 .

Рассмотрим далее характер изменения пористости модифицированного носителя в зависимости от количества вводимого оксида кальция при термообработке в течение 24 ч при 1000 °С (табл. 4). Введение оксида кальция во всех случаях приводит к уменьшению объема мелких пор и формированию пор среднего радиуса, причем в результате спекания почти полностью исчезают мелкие поры (до 100 Å). С увеличением количества вводимого оксида кальция при постоянной температуре обработки, равной 1000 °С, наблюдается укрупнение преобладающего радиуса пор и его доли в общей пористости. Радиус средних пор увеличивается от 190–200 до 480–600 Å при содержании оксида кальция 4–5 мас.%. Аналогичная картина наблюдается и для крупных пор – они растут от 3600 до 6000 Å. Увеличение же содержания оксида кальция до 7–8 мас.% снижает объемы средних и крупных пор, причем увеличение

Таблица 4

Параметры пористой структуры образцов носителей ШН-2М + CaO , прокаленных при 1000 °С в течение 24 ч

Содержание СаО, мас.%	Размерные характеристики пор									Общий объем пор, см ³ /г
	<i>r</i> , до100 Å			<i>r</i> , от 100 до 1000 Å			<i>r</i> , от 1000 до 10000 Å			
	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	
~ 1,0	30–100	0,016	3,6	190–200	0,070	15,52	3600	0,038	8,42	0,451
~ 2,0	–	–	–	300–480	0,050 0.048	11,79 11,32	3800	0,042	9,90	0,424
4,0–5,0	–	–	–	480–600	0,050 0,050	13,02 13,02	6000	0,042	10,42	0,384
7,0–8,0	–	–	–	900–1000	0,052	14,68	4500	0,028	7,90	0,350
Примечание. <i>V</i> – объем пор, <i>r</i> – радиус пор, % – доля пор радиуса <i>r</i> от общего объема пор.										

Таблица 5

Распределение Са и Al по объему гранул носителя ШН-2М (α -Al₂O₃, Са₂) в зависимости от температуры его прокаливания (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Температура прокаливания ШН-2М, °С	Размер пор, мкм	Размер фаз, мкм		Примечание
		Al	Са	
600	10–15	25–30	60–90	Структура мелкодисперсная. Са распределен по поверхности образца достаточно однородно, а Al неоднородно
800	20–30	40–60	До 30	Структура более крупнопористая. Са распределен практически однородно по всей поверхности образца
900	35–45	–	–	Структура еще более крупнодисперсная. Наблюдается соединение Са с алюминием с образованием алюминатов
1000	30–40	–	–	Алюминий с кальцием распределены наиболее однородно

Таблица 6

Характеристики гранулированных носителей на основе Al₂O₃ [10]

Марка носителя	Фазовый состав	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/см ³	Общая пористость, см ³ /г	Размер пор, Å	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Прочность на раздавливание, кг/см ²
ВГ-1000	θ-Al ₂ O ₃	2–3	0,7	0,45–0,50	100–1000	70–95	50
ШН-2	γ-, χ-Al ₂ O ₃	4–5	0,85	0,33–0,40	100–1000	100–120	60–90
ШН-2М	α-Al ₂ O ₃ СаО·2Al ₂ O ₃	4–5	0,85–0,90	0,35–0,40	100–2000	80–90	120–130

размера средних пор до 900–1000 Å должно происходить за счет уменьшения объема и размера крупных пор. Такой характер изменения пористой структуры связан с введением сравнительно большого количества оксида кальция в носитель и с возрастанием его спекающего влияния.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа распределения кальция по объему гранул носителя ШН-2М в зависимости от температуры прокаливания приведены в табл. 5. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа и с данными изменения пористой структуры изученных образцов в зависимости от температуры термообработки.

В табл. 6 приведены основные физико-химические характеристики носителей ШН-2 и ШН-2М [10]. Как видно, носитель ШН-2М обладает значительно более высокой прочностью и имеет более широкий набор рабочих пор (100–2000 Å).

На основе модифицированного носителя ШН-2М (ТУ-6-02-7-124–79) разработаны марганец-палла-

диевый МПК-1, платиновый ПЛК-1 и ПЛК-2 и палладиевый серии НПК катализаторы окисления СО и углеводородов. Опытно-промышленные партии этих катализаторов прошли лабораторные, стендовые и дорожные испытания в системах очистки отработанных газов как бензиновых, так и дизельных двигателей и внедрены на автотранспортных хозяйствах некоторых предприятий бывшего Советского Союза (Москва, Юрмала, Рустави, Тбилиси) [1–3]. Палладиевый катализатор НПК-3 (серия НПК) в 1984–1985 гг. был внедрен в процессе одностадийного гидрирования фенола до циклогексанона в цехе капролактама Руставского п/о «Азот». В табл. 7 и 8 приведены некоторые физико-химические характеристики Mn–Pd, Pd и Pt катализаторов и данные по активности в реакциях глубокого окисления бутана и окисления СО (Испытания катализаторов проводились в Координационном центре стран-членов СЭВ по промышленным катализаторам, Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск).

Таблица 7

Физико-химические характеристики катализаторов на носителе ШН-2М и температуры достижения заданных степеней превращения CO (%)

Марка катализатора	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Прочность, кг/см ²	Температуры достижения степени превращения CO, °C			
					25 %	50 %	75 %	85 %
МПК-1	0,78	98	0,27	114	151	156	159	161
НПК-2	0,86	93	0,32	120	112	113	114	115
ПЛК-1	0,85	116	0,35	125	151	153	154	156
ПЛК-2	0,86	118	0,33	115	136	138	143	152

Примечание. Реакционная смесь: 1 об.% CO + воздух; $g_{кат}$ – 1 г, диаметр зерен – 4 мм, объемная скорость – 10000 ч⁻¹.

Таблица 8

Активность катализаторов на носителе ШН-2М в реакции окисления бутана (реакционная смесь: 0,5 об.% C₄H₁₀ + воздух; $g_{кат}$ – 5 г)

Марка катализатора	Фракция зерен, мм	Скорость реакции $\times 10^2$, см ³ C ₄ H ₁₀ /с.г катализатора		
		300 °C	350 °C	400 °C
МПК-1	4	0,068	0,028	1,26
(0,05%Pd)	1–2	0,083	0,48	2,34
ПЛК-1	4	0,052	0,11	0,19
(0,1%Pt)	1–2	0,048	0,14	0,24
ПЛК-2	4	0,08	0,123	0,23
(0,2%Pt)	1–2	0,079	0,25	0,37
НПК-2	4	0,042	0,27	1,59
(0,2%Pd)	1–2	0,047	0,31	5,88

Как видно из приведенных в табл. 7 и 8 данных, низкопроцентный (до 0,2 мас.% Pd) палладиевый катализатор НПК-2 по активности превосходит другие образцы, особенно в реакции глубокого окисления бутана. Эти данные хорошо согласуются с результатами проведенных лабораторных и эксплуатационных испытаний опытных образцов катализатора НПК-2 в системах очистки отработанных газов как бензиновых, так и дизельных двигателей [2].

Заключение

Проведенное исследование показало, что значительно улучшить физико-химические и термомеханические свойства носителей из γ -, χ -Al₂O₃ можно путем их модифицирования оксидом кальция. Алюмокальциевый носитель с оптимальным содержани-

ем оксида кальция (4–5 мас.%) обладает значительно более высокой прочностью и имеет более широкий набор рабочих пор (100–2000 Å), чем немодифицированный и некоторые известные марки носителей, используемых для приготовления катализаторов.

На основе модифицированного носителя ШН-2М разработан ряд катализаторов – Mn–Pd (МПК-1), Pd (серии НПК) и Pt (ПЛК-1, ПЛК-2) – с низким содержанием (от 0,05 до 0,20 мас.%) драгоценного металла (Pt, Pd), сосредоточенного в основном в приповерхностных слоях гранулы носителя. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов на основе ШН-2М показал, что по продолжительности эффективной работы при дожигании отработанных газов двигателей внутреннего сгорания они могут конкурировать с известными промышленными марками катализаторов.

Литература

- Бахтадзе В.Ш., Харабазде Н.Д., Мороз Э.М. // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 3–9.
- Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В. П., Картвелишвили Д.Г., Харабазде Н.Д., Джанджава Р.В., Паджишвили М.В., Чочишвили Н.М. // Химический журнал Грузии. 2009. 9 (6). С. 525–528.
- Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В. П., Картвелишвили Д.Г., Харабазде Н.Д., Кикачеишвили М.Д., Джанджава Р.В., Чочишвили Н.М. Паджишвили М.В. Химический журнал Грузии. 2010. 10 (3) С. 316–321.
- Janjgava R., Bakhtadze V., Mosidze V. Bulletin of the Georgian academy of sciences. 1999. 159. № 1. С. 93–95.
- Фёнов А.Б., Зайцева И.М., Харланов А.Н., Лунина Е.В. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. Вып. 1. С. 155–160.
- Панчишный В., Брызгалова Н., Моисеев В., Андре-

- енко Э., Бахтадзе В. Картвелишвили Д., Кикнадзе Л., Бардавелидзе Д., Дзисяк А., Кирина О., Исаева Е. Симпозиум с участием специалистов стран СЭВ «Снижение токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания». Доклады участников симпозиума. Москва, 1981. С. 151–156.
7. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки. Москва: Знание, 1958. С. 64.
8. Бахтадзе В.Ш., Джанджава Р.В., Мосидзе В. П., Картвелишвили Д.Г., Харабадзе Н.Д. Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Тезисы докладов. Новосибирск, 2004. С. 219–220.
9. Гиньё А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физмат. мет., 1961. С. 604.
10. Панчишный В.И. Сб. «Глубокое каталитическое окисление углеводородов». М.: «Наука», 1981. Вып. 18. С. 145–168.

УДК 620.95

ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ БИОЭНЕРГЕТИКИ

© 2012 г. К.Н. Сорокина^{1,2},
В.А. Яковлев^{1,3}, А.В. Пилигаев^{1,3},
Р.Г. Кукушкин^{1,3}, С.Е. Пельтек²,
Н.А. Колчанов^{2,3}, В.Н. Пармон^{1,3}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск

³ Новосибирский государственный университет

Введение

Последнее десятилетие характеризуется сокращением доли ископаемого углеводородного сырья в производстве жидких моторных топлив за счет замены на альтернативное сырье растительного происхождения. Причиной является снижение разведан-

ных запасов высококачественной «легкой» нефти, сложность освоения новых ее месторождений и истощение старых, что вызывает нестабильность цен на углеводородное сырье при возрастающем спросе на нефть и продукты ее переработки. Проблема дополняется необходимостью снижения выбросов «парникового газа» — CO₂ — в атмосферу. Все это стимулирует внедрение альтернативных «зеленых» технологий и развитие новой отрасли промышленности — биоэнергетики.

Растительную биомассу рассматривают в качестве важнейшего компонента возобновляемых источников энергии, включающих солнечную, ветровую и геотермальную энергии. Существенно, что биомасса растений является потенциальным источником не только энергетического сырья, но и сырья, способного заменить нефть на химических предприятиях [1]. Кроме того, использование растительной биомассы в качестве крупнотоннажного энергетического и химического сырья позволяет не только сохранить баланс в атмосфере между эмиссией и

Сорокина К.Н. – канд. биол. наук, зав. сектором промышленной микробиологии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; Институт цитологии и генетики СО РАН. Тел.: (383) 326-95-86. E-mail: sorokina@catalysis.ru

Пилигаев А.В. – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. E-mail: piligaev@catalysis.ru

Яковлев В.А. – канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических методов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (383) 326-96-50. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Кукушкин Р.Г. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: roman@catalysis.ru

Пельтек С.Е. – канд. биол. наук, зав. лабораторией молекулярных биотехнологий, зам. директора Института цитологии и генетики СО РАН. Тел.: (383) 363-49-97. E-mail: peltek@bionet.nsc.ru

Колчанов Н.А. – д-р биол. наук, директор того же института. Тел.: (383) 363-49-80. E-mail: kol@bionet.nsc.ru

Пармон В.Н. – д-р хим. наук, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru