

УДК 546.723-31; 546.655

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВОЙ СИСТЕМЫ – АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сообщение 2

© 2012 г. **А.А. Ламберов**¹,
Х.Х. Гильманов², **Е.В. Дементьева**¹,
О.В. Кузьмина¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

В процессе дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов применяются железокалиевые катализаторы, имеющие сложный химический и фазовый состав. Для их производства используют такие промоторы и добавки, как соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также ванадия, титана, хрома, никеля, циркония, кобальта и других элементов [1–3]. Активной фазой данных каталитических систем являются ферриты калия, образующиеся путем топохимического взаимодействия оксида железа с карбонатом калия при высокой температуре. Соединения церия широко используются в качестве промоторов в железокалиевых катализаторах, однако вопрос о механизме их действия на формирование активной фазы остается открытым. В Сообщении 1 [4] нами было показано влияние церия на трансформацию гематита и его реакционную способность. Очевидно, изменения микроструктуры оксида железа в присутствии церия могут повлиять на его твердофазное взаимодействие с карбонатом калия, что приведет к изме-

нению фазового состава катализатора. Поэтому для разработки катализаторов с улучшенными эксплуатационными свойствами необходимо исследовать механизм действия промотора на формирование ферритов калия, определяющих каталитические показатели и срок службы катализатора в реакциях дегидрирования.

Целью наших исследований явилось изучение процесса образования моно- и полиферритной фаз модельных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ в условиях нагрева на воздухе.

Экспериментальная часть

В качестве образца оксида железа использовали красный пигмент с содержанием (массовой долей) основного вещества — более 97 % и углерода — 0,2 %. По данным рентгенофазового анализа (РФА) он имеет кристаллографическую модификацию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).

В качестве исходной соли церия использовали оксалат производства «Nanjing Donding Chemical Co., Ltd» (Китай) с массовой долей оксида церия в TREO по результатам анализа — не менее 99,7 %.

В качестве предшественника калия использовали его карбонат с массовой долей основного вещества по результатам элементного анализа — 99,5 %.

Для исключения влияния других промоторов, входящих в состав железокалиевого катализатора,

Ламберов А.А. – д-р техн. наук, проф. КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: lamberov@list.ru

Гильманов Х.Х. – д-р техн. наук, первый зам. генерального директора
ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер. Тел.: (8555) 37-58-77

Дементьева Е.В. – канд. техн. наук, вед. инженер КФУ.
Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: dementeva1982@list.ru

Кузьмина О.В. – соискатель, инженер КФУ. Тел.: (843) 231-53-46.
E-mail: olich-ka88@mail.ru

нами приготовлены модельные смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ путем механического смешения оксида железа с карбонатом калия в массовом соотношении 80 : 20 и оксида железа с карбонатом калия и оксалатом церия в массовом соотношении 50 : 20 : 30 (в пересчете на оксидную форму) в соответствии с рецептурой катализатора ЖКД [5].

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термоанализаторе STA-409 PC Luxx (фирма «Netzsch», Германия) при непрерывном нагреве образцов на воздухе от 25 до 1100 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Съемки термического анализа с инфракрасной спектроскопией газов проводили на базе прибора STA-449 и ИК-Фурье спектрометра TENSOR™-27 Bruker Optics, позволяющих синхронизировать исследования, выполняемые одновременно в твердой и газовой фазах, в соответствии с ASTM E2105-00(2010). Летучие компоненты, выделяющиеся во время программного нагревания, регистрировали при соответствующем изменении массы вплоть до 0,01 % массы пробы.

Рентгенофазовый анализ всех образцов проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре XRD-7000 с независимым вращением образца и счетчика (излучение CuK_α). На дифрагированном пучке использовали графитовый монохроматор. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 95° с шагом 0,05°. Режим записи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА. Время экспозиции — 3 с. В качестве эталона измерения микронапряжений и определения размеров кристаллитов по величине областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали оксид железа, прокаленный при 1200 °С в течение 8 ч, и оксид церия, прокаленный при 1000 °С в течение 6 ч. Расчеты размеров ОКР проводили с помощью специального пакета программ «Material Analysis Using Diffraction» (MAUD). Для идентификации фаз использовали базу PDF-2.

Распределение частиц по размерам и удельную поверхность измеряли с помощью лазерного микроанализатора частиц Mastersizer-2000 (фирма «Malvern», Великобритания). Технология, применяемая в лазерном определителе частиц, основана на принципе анализа дифракционной картины и позволяет исследовать распределение размеров частиц в интервале 0,02—2000 мкм.

Текстурные характеристики образцов катализатора изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-IQ-MP (Quantachrome,

США). Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) определяли по термодесорбции азота. Расчет $S_{\text{уд}}$ проводили с учетом принятого значения площади, занимаемой одной молекулой азота (0,162 нм²). Точность измерения $S_{\text{уд}}$ — ± 3 %. Изотермы адсорбции азота получали при температуре –196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па. Точность измерения — ± 13 %.

Количественное содержание продуктов твердофазного взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ определяли с помощью селективного химического анализа (СХА) [6].

Термомагнитные исследования (ДТМА) проводили по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет 10^{–3} А·м², $B = 200$ мТл, скорость нагрева образцов — 100 К/мин. Коэрцитивные спектры были получены на коэрцитивном спектрометре [7].

Насыпную плотность ($\rho_{\text{нас}}$, г/см³) вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = m/50,$$

где m — масса оксида железа, г; 50 — вместимость цилиндра, см³.

Результаты отдельных измерений плотности вычисляли с точностью до третьего десятичного знака. За результат испытания принимали среднее значение из двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,100 г/см³ при доверительной вероятности $P = 0,95$. Полученную величину округляли с точностью до второго десятичного знака. Суммарная погрешность результата измерения составляла 0,06 г/см³ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Испытания активности в реакции дегидрирования метилбутенов в изопрен проводили в лабораторном реакторе проточного типа (объем загрузки катализатора — 40 см³) в диапазоне температур 600—615 °С при объемной скорости подачи метилбутенов 1 ч^{–1}, атмосферном давлении и разбавлении сырья паром, исходя из мольного соотношения $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$. Состав контактного газа и изоамиленовой фракции анализировали хроматографическим методом на двух газожидкостных хроматографах с детектором по теплопроводности.

Активность катализатора (A , %) характеризовали по выходу изопрена на пропущенные метилбутены и рассчитывали по формуле:

$$A = C_{C_5H_8} \text{ (к.г.)} \cdot 100 \% / [C_{C_5H_{10}} \text{ (исх.)} + C_{C_5H_8} \text{ (исх.)}],$$

где $C_{C_5H_8}$ (к.г.) — концентрация изопрена в контактном газе, %; $C_{C_5H_{10}}$ (исх.) и $C_{C_5H_8}$ (исх.) — концентрации изоамиленов и изопрена, соответственно, в изоамиленовой фракции.

Селективность по изопрену (S , %) характеризовали по выходу изопрена на разложенные изоамилены и рассчитывали по формуле:

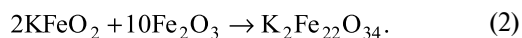
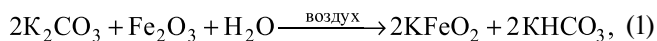
$$S = C_{C_5H_8} \text{ (к.г.)} \cdot 100 \% / [C_{C_5H_{10}} \text{ (исх.)} + C_{C_5H_8} \text{ (исх.)} - C_{C_5H_{10}} \text{ (к.г.)}],$$

где $C_{C_5H_{10}}$ (к.г.) — концентрация изоамиленов в контактном газе, %.

Чтобы оценить точность измерений при изучении состава продуктов реакции дегидрирования, использовали методы математической статистики, разработанные для малого числа определений ($n < 30$). Рассчитаны средняя арифметическая ошибка по пяти результатам измерений для каждого компонента и средняя квадратичная ошибка отдельного измерения. Относительная квадратичная ошибка составляет $\pm 2\%$.

Результаты и их обсуждение

Ферриты калия образуются в результате твердофазной реакции между оксидом железа и карбонатом калия в диапазоне температур 500–800 °C [8] (реакции 1 и 2). Как было показано в работе [9], максимальное содержание ферритной фазы наблюдается при соотношении Fe_2O_3/K_2O более 4, поэтому мы исследовали двойную систему, в которой массовое соотношение $Fe_2O_3 : K_2O$ составило 80 : 20.



На кривых ДСК двухкомпонентной системы $Fe_2O_3-K_2O$ (рис. 1) наблюдаются эндоэффекты с минимумами при 104 и 155 °C, сопровождающиеся потерей массы (табл. 1), и широкий экзоэффект в области 170–350 °C. Первые два связаны с удалением воды (из карбоната калия). Экзоэффект обусловлен выгоранием органических примесей, характерных для данного типа промышленного гематита [9]. Третий (широкий) эндоэффект является следствием образования ферритов калия, о чем свидетельствует наличие дифракционных линий с

Таблица 1
Результаты ДСК и ТГ системы $Fe_2O_3-K_2O$ (80 : 20) на воздухе

Температурный интервал теплового эффекта, °C	Минимальная температура (t_{min}), °C	Изменение массы (ΔG), %
20–250	104,0 155,0	–5,4
250–450	–	–0,5
450–610	–	–0,5
610–850	727	–5,8
850–1000	908	–6,4
$\Sigma \Delta G$, % (в интервале температур 20–1000 °C)		–18,6

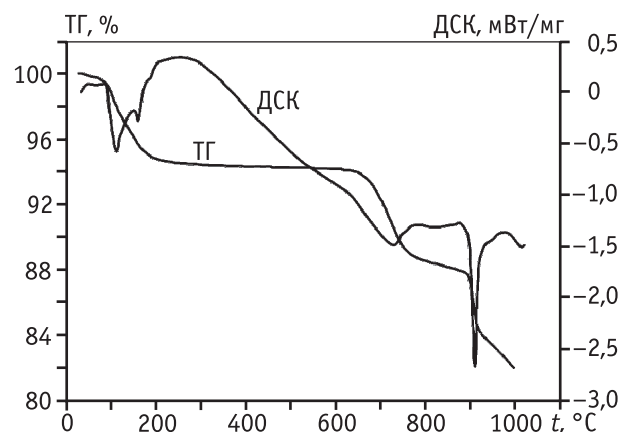


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК системы $Fe_2O_3-K_2O$ (80 : 20)

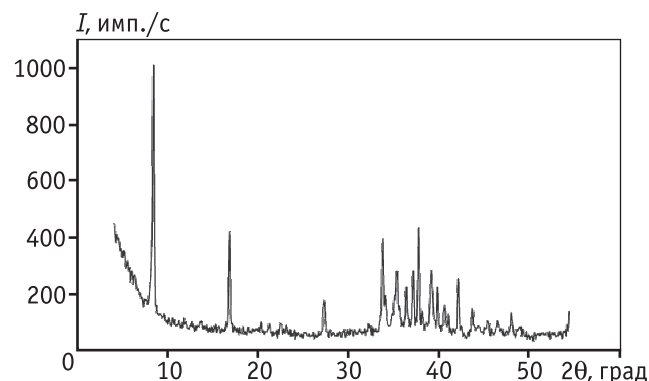


Рис. 2. Дифрактограмма образца $Fe_2O_3-K_2O$ (80 : 20), прокаленного при температуре 850 °C

$d = 11,90; 5,95 \text{ \AA}$ и др. на рентгенограмме образца, прокаленного при 850 °C (рис. 2). Последний эндоэффект (908 °C), вероятно, обусловлен разложением не вступившего в реакцию ферритообразования свободного карбоната калия до оксида [8].

В отличие от чистого оксида железа, для которого характерен широкий экзоэффект при температурах более 400 °С, обусловленный направленной агломерацией вторичных частиц с формированием «ветвеподобных» структур, для системы Fe₂O₃–K₂O наблюдается широкий эндоэффект в области 400–610 °С, сопровождающийся незначительной потерей массы.

Ввиду того, что в спектрах РФА образцов, прокаленных при температурах не выше 650 °С, не регистрируется образование новых кристаллических фаз, можно предположить, что этот эндоэффект обусловлен формированием рентгеноаморфного нестехиометрического продукта, являющегося предшественником ферритной фазы — моноферрита калия. Для подтверждения выдвинутого предположения мы провели селективный химический анализ образцов, прокаленных при разных температурах. Полученные результаты представлены на рис. 3, из которого следует, что максимальное содержание моноферрита наблюдается при прокаливании системы около 550 °С. С ростом температуры термообработки с 550 до 850 °С содержание моноферрита калия уменьшается с 23,25 до 11,40 %, а полиферритов увеличивается с 5,22 до 79,73 %. Существенный прирост полиферритной фазы в модельной смеси Fe₂O₃–K₂O происходит при прокаливании выше 750 °С.

Сравнивая размеры микрокристаллита гематита (сотни ангстрем) и диаметры мезопор, можно заключить, что последние представляют собой микротрещины в объеме первичной частицы оксида железа.

Из рис. 4 следует, что мезопористая структура образцов модельной системы, прокаленных при температурах 550 и 850 °С, отличается от структуры гематита, для которого с ростом температуры прокаливании интенсивность всех максимумов

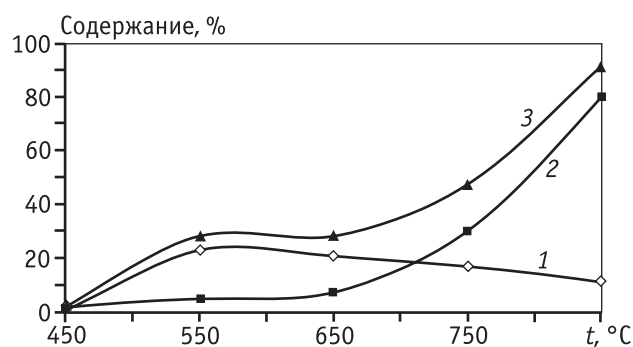


Рис. 3. Содержание ферритной фазы в системе Fe₂O₃–K₂O (80 : 20) в зависимости от температуры прокаливании 1 – моноферрит; 2 – полиферрит; 3 – сумма ферритов

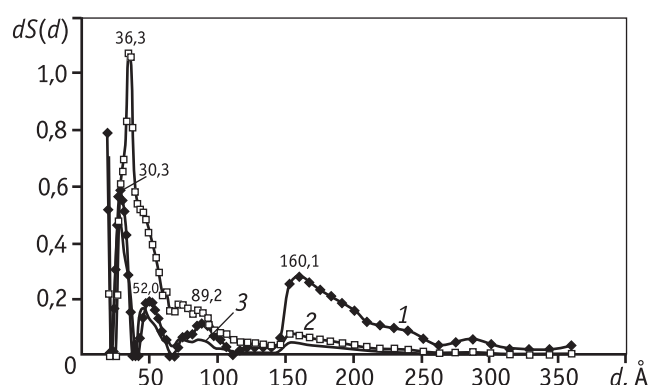


Рис. 4. Распределение удельной поверхности по диаметрам пор системы Fe₂O₃–K₂O (80 : 20), прокаленной при 550 и 850 °С, и гематита, прокаленного при 850 °С 1 – Fe₂O₃–K₂O, 550 °С; 2 – Fe₂O₃–K₂O, 850 °С; 3 – Fe₂O₃, 850 °С

распределения пор пропорционально снижалась вследствие «залечивания» микротрещин. Величина удельной поверхности модельной системы понижается с 4,71 до 3,68 м²/г (табл. 2), преимущественно за счет уменьшения интенсивности максимума при 160 Å на порограмме (рис. 4). Наблюдается увеличение интенсивности максимумов распределения для диаметров пор менее 100 Å и их смещение. Можно

Таблица 2

Результаты порометрии по адсорбции азота для образцов двойной системы

Соотношение Fe ₂ O ₃ –K ₂ O, мас.%	Температура прокаливании, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная поверхность (S _{уд}), м ² /г, и ее доля, %, в области радиусов пор, Å							
					20–40		40–70		70–130		>130	
					S _{уд}	доля	S _{уд}	доля	S _{уд}	доля	S _{уд}	доля
100 : 0	850	2,60	0,008	100	1,76	68	0,28	11	0,20	8	0,36	13
80 : 20	550	4,71	0,034	222	1,91	41	0,29	6	0,34	7	2,17	46
	850	3,68	0,016	132	1,58	43	0,92	25	0,59	16	0,59	16

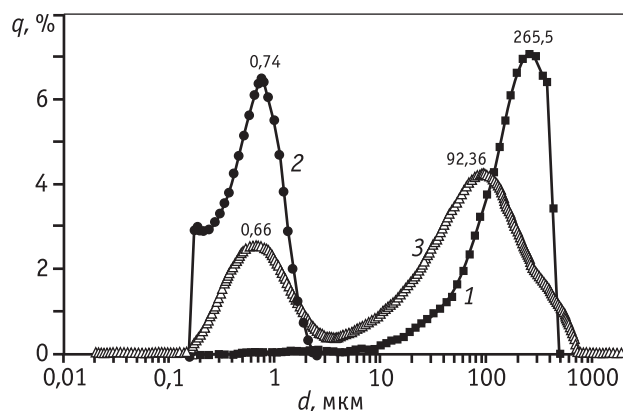


Рис. 5. Распределение частиц системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (80 : 20 и 100 : 0) по размерам

1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (80 : 20), 750 °C; 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (100 : 0), 750 °C; 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (80 : 20), 450 °C

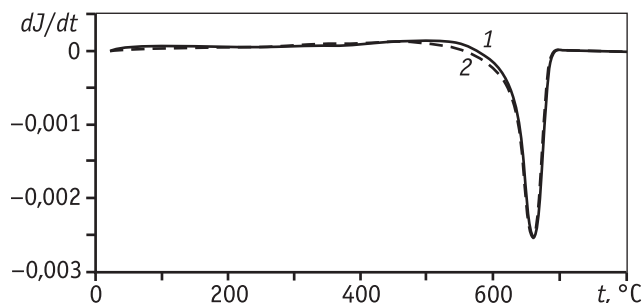


Рис. 6. Кривые ДТМА системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (80 : 20)

1 – первичный нагрев; 2 – вторичный нагрев

предположить, что формирование ферритной фазы происходит на поверхности частиц гематита, что увеличивает дефектность системы вследствие внедрения калия в структуру гематита с формированием фазы кристобаллита [9].

Об этом свидетельствуют и значения ОКР оксида железа в двойной системе. Так, если для гематита при 750 °C ОКР составляет 580 Å, то для системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ размер микрокристаллита гематита равен 490 Å.

Формирование моноферритной фазы способствует агрегации вторичных частиц двойной системы (рис. 5), что также подтверждает выдвинутое предположение о поверхностной локализации моноферритной фазы, которая «склеивает» вторичные частицы между собой в местах их контакта.

Исследования, проведенные с помощью термомагнитного анализа, показали, что при нагреве смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ образование каких-либо ферримагнитных соединений не происходит. На кривых ДТМА (рис. 6) фиксируется только пик при темпе-

ратуре около 660 °C, соответствующей температуре Кюри при переходе гематита в парамагнитное состояние.

Таким образом, прокаливание смеси гематита и карбоната калия приводит к формированию моно- и полиферритных фаз, агрегации частиц и росту дефектности образующейся системы.

Известно, что одним из основных промоторов железокалиевых систем является оксид церия. Для выявления его роли в формировании ферритной фазы провели исследование тройной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ (50 : 20 : 30 мас.%). Для определения возможных фазовых переходов и твердофазных реакций был выполнен термический анализ модельной смеси (рис. 7 и табл. 3).

На термограмме тройной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ отмечаются описанные в Сообщении 1 [4] для двухкомпонентных смесей эффекты, соответствующие удалению воды (до 250 °C), разложению оксалата церия (около 400 °C) и образованию моно- (~600 °C) и полиферритов калия (~695 °C).

Введение оксалата церия приводит к существенному смещению минимумов эндоэффектов. Так, моноферрит калия образуется при более высокой температуре и в больших количествах, о чем свидетельствуют повышенные значения потери массы в области 450–600 °C. Эндоэффект формирования полиферритов калия смещается в более низкотемпературную область ($t_{\text{min}} = 695$ °C), и, судя по величине потери массы в диапазоне 610–850 °C, они также образуются в большем количестве. Результаты ДТА подтверждаются данными СХА (рис. 8), согласно которым в образцах зафиксированы моно- и

Таблица 3

Результаты ДСК и ТГ системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ (50 : 20 : 30) на воздухе

Температурный интервал теплового эффекта, °C	Минимальная температура (t_{min}), °C	Изменение массы (ΔG), %
20–250	–	–2,3
250–450	393,8	–7,3
450–610	592,0	–2,7
610–850	695,0	–9,0
850–1000	–	–0,5
$\Sigma \Delta G$, % (в интервале температур 20–1000 °C)		–21,8

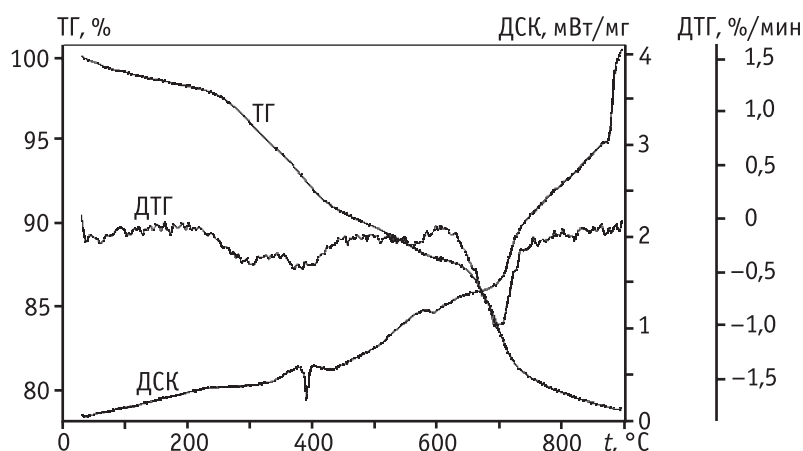


Рис. 7. Кривые ТГ, ДСК и ДТГ системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CeO}_2$ (50 : 20 : 30)

полиферриты калия. Об усиленном формировании моноферритной фазы свидетельствует более значительное, чем для двойной системы, снижение размера ОКР гематита (табл. 4).

Из данных РФА следует, что в составе всех прокаленных образцов присутствуют гематит с $d = 2,70; 2,51; 3,68 \text{ \AA}$, церианит с $d = 3,12; 1,91 \text{ \AA}$ и т.д., а также карбонат калия. С ростом температуры до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность дифракционных линий, относящихся к гематиту, уменьшается, что связано с участием оксида железа в формировании ферритной фазы. А при температуре прокаливания свыше $750 \text{ }^\circ\text{C}$ содержание полиферритов калия, согласно данным СХА, снижается, что приводит к увеличению интенсивности дифракционных линий гематита на дифрактограмме (рис. 9).

Пористая структура тройной системы определяется мезопорами феррита калия и церианита. Для первого характерно наличие интенсивного макси-

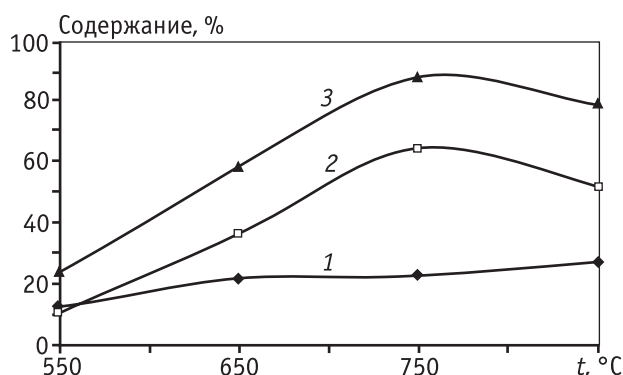


Рис. 8. Содержание ферритной фазы в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CeO}_2$ (50 : 20 : 30) в зависимости от температуры прокаливания

1 – моноферрит; 2 – полиферрит; 3 – сумма ферритов

ума распределения пор при 28 \AA , для второго – широкий максимум, $32\text{--}53 \text{ \AA}$ (рис. 10). Если прокаливание проводилось при $550 \text{ }^\circ\text{C}$, мезопоры определяются церианитом, так как гематит имеет низкие значения удельной поверхности ($\sim 3,0 \text{ м}^2/\text{г}$), а моноферрит еще не сформирован. При $650 \text{ }^\circ\text{C}$ начинает формироваться моноферритная фаза с текстурой, характерной для гематита, с максимумом при 28 \AA . По мере формирования моноферритной фазы ($650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$) увеличивается порометрический объем в области диаметров до 70 \AA , что аналогично закономерностям, наблюдаемым для системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$. При температурах более $750 \text{ }^\circ\text{C}$ появляется свободный гематит и церианит, что существенно увеличивает порометрический объем в характерной области с 20 до 70 \AA и приводит к росту $S_{\text{уд}}$ с $4,86$ до $9,96 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 5).

По данным дисперсионного анализа (рис. 11 и табл. 6) все образцы тройной системы имеют моно-

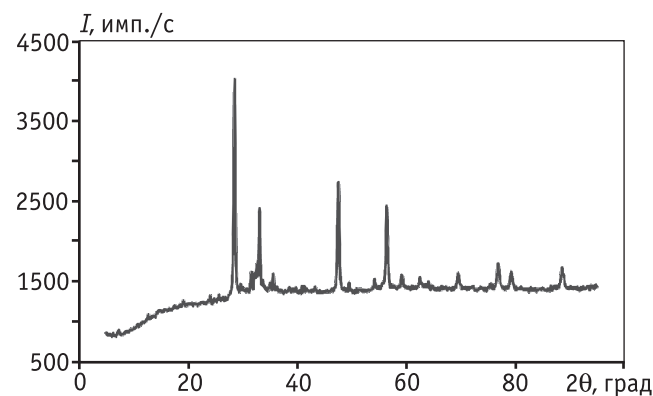


Рис. 9. Дифрактограмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CeO}_2$ (50 : 20 : 30), прокаленной при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 4
Данные РФА образцов тройной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CeO}_2$ (50 : 20 : 30), прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$	ОКР $(\text{CeO}_2)_{(220)}$, \AA	ОКР $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(110)}$, \AA	Интенсивность пика Fe_2O_3 с $d = 3,68 \text{ \AA}$
550	296 ± 30	348 ± 35	285 ± 28
750	288 ± 29	350 ± 35	59 ± 6
850	281 ± 28	311 ± 31	88 ± 9

Таблица 5

Результаты порометрии по адсорбции азота для образцов тройной системы Fe₂O₃-K₂O-CeO₂ (50 : 20 : 30)

Температура прокаливания, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная поверхность (S _{уд}), м ² /г, и ее доля, %, в области радиусов пор, Å							
				20-40		40-70		70-130		>130	
				S _{уд}	доля	S _{уд}	доля	S _{уд}	доля	S _{уд}	доля
550	8,11	0,047	192	0,54	6,66	3,70	45,62	1,89	23,30	1,98	24,41
650	5,64	0,043	233	0,32	5,67	0,33	5,85	2,84	50,35	2,15	38,12
750	4,86	0,037	211	1,42	29,22	0,73	15,02	0,53	10,91	2,18	44,86
850	9,96	0,035	98	4,41	44,28	3,51	35,24	1,26	12,65	0,78	7,83

Таблица 6

Результаты дисперсионного анализа образцов системы Fe₂O₃-K₂O-CeO₂ (50 : 20 : 30), прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, °C	Средний размер частиц, мкм	Максимальный размер частиц, мкм	Фракционный состав, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность	
					объемная, м ² /см ³	массовая, м ² /г
550	14,43	12,03	0,16-62	1,04	1,18	1,13
650	13,46	12,05	0,16-80	1,11	2,03	1,83
750	27,88	15,64	0,16-200	0,74	1,07	1,45
850	17,27	15,64	0,16-80	0,79	1,23	1,56

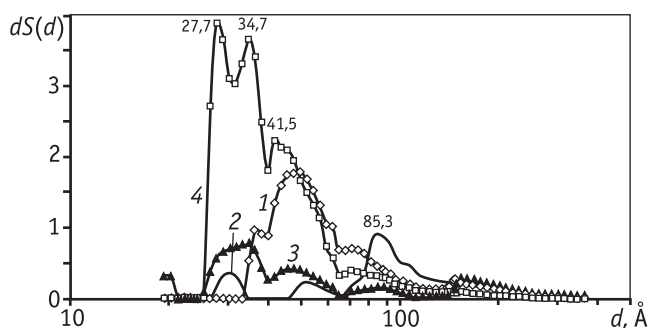


Рис. 10. Распределение удельной поверхности по диаметрам пор в образцах системы Fe₂O₃-K₂O-CeO₂ (50 : 20 : 30), прокаленных при различных температурах 1 – 550 °C; 2 – 650 °C; 3 – 750 °C; 4 – 850 °C

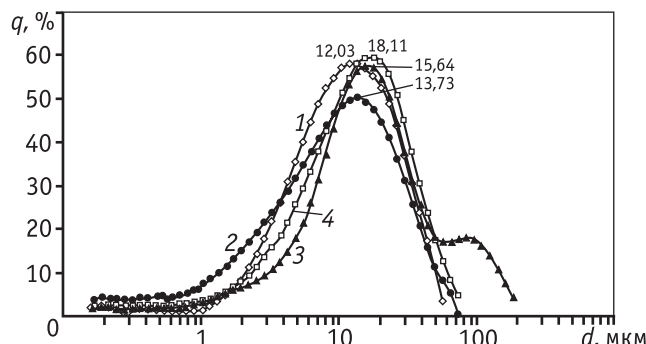


Рис. 11. Распределение частиц по размерам в образцах Fe₂O₃-K₂O-CeO₂ (50 : 20 : 30), прокаленных при различных температурах 1 – 550 °C; 2 – 650 °C; 3 – 750 °C; 4 – 850 °C

модальное распределение частиц по размерам с максимумом при 12–15 мкм и лишь для образца, прокаленного при 750 °C, наблюдается плечо в области ~100 мкм. В этом образце отмечается наибольшее содержание полиферритной фазы (рис. 8).

Таким образом, введение церия в двойную систему Fe₂O₃-K₂O приводит к перераспределению моно- и полиферритов калия в составе ферритной фазы и тормозит процесс агломерации частиц катализатора. Последнее происходит вследствие того, что частицы гематита, содержащие ферритную фазу

размером около 1 мкм, закреплены на поверхности церианита размером 9–10 мкм и не контактируют друг с другом.

Церианит формирует тонкослойное «пленочное» покрытие на поверхности гематита, которое препятствует диффузии катионов калия, и поэтому моноферритная структура в тройной системе образуется при более высокой температуре и в большем количестве, поскольку требует преодоления активационного барьера. Преодолев этот барьер, катио-

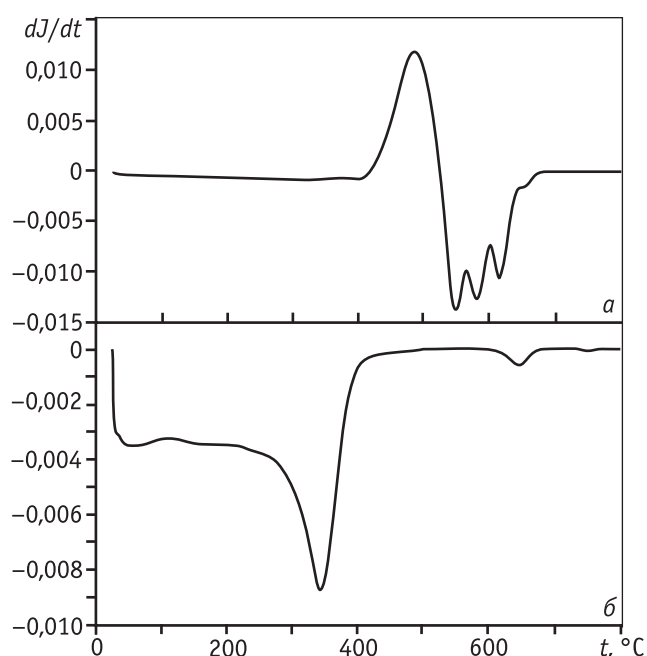


Рис. 12. Кривые ДТМА системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ (50 : 20 : 30) а – первичный нагрев; б – повторный нагрев

Таблица 7

Результаты лабораторных испытаний* и характеристики пористой структуры образцов катализаторов

Наименование образца	Каталитические свойства		Параметры пористой структуры	
	A, мас. %	S, мас. %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г
Без церия	33,5	88,1	5,86	0,21
С церием	49,5	90,2	7,22	0,21

* Условия испытаний: реакция – дегидрирование метилбутенов в изопрен, температура – 600 °С, объемная скорость подачи сырья – 1 ч⁻¹, мольное соотношение сырье : пар – 1 : 20

ны калия формируют в объеме частицы гематита полиферритную фазу при более низкой температуре. Большое содержание моноферритной фазы в тройной системе обуславливает высокую каталитическую активность железокалиевых катализаторов дегидрирования (табл. 7), так как реакция протекает на поверхности катализатора.

На кривых ДТМА (рис. 12) при первичном нагреве системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ наблюдаются эффекты в области температур 400–650 °С, обусловленные образованием соединений с повышенной намагниченностью при введении оксалата церия в

железосокалиевую систему. При повторном нагреве отмечаются спектры «блокирующих» температур в области 30–400 °С, что может быть связано с формированием менее 1 % ферромагнитных соединений (маггемита или катион-дефицитного магнетита). Вероятно, образование таких соединений обусловлено частичным восстановлением гематита в присутствии углерода, выделившегося в результате диспропорционирования оксида углерода при разложении оксалата церия [10].

Выводы

Проведены исследования модельных систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (80 : 20) и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—CeO}_2$ (50 : 20 : 30) методами термического, магнитного, рентгенофазового и дисперсионного анализов, а также низкотемпературной адсорбции азота.

1. Показано, что при взаимодействии оксида железа с карбонатом калия в температурном интервале 550–850 °С происходит последовательное образование моно- и полиферритной фаз. Формирование первой на поверхности гематита вызывает агрегацию его частиц.

2. Введение церия в железосокалиевую систему приводит к смещению эндоэффектов образования моноферритов калия в сторону больших, а полиферритов калия – меньших температур, вследствие чего происходит перераспределение моно- и полиферритов калия в составе ферритной фазы.

3. Присутствие церия в железосокалиевой системе предотвращает агрегацию частиц гематита.

4. Активность железосокалиевого катализатора пропорциональна содержанию поверхностной моноферритной фазы, поэтому введение церия, способствующее увеличению ее содержания, приводит к росту каталитической активности.

Литература

1. Катализаторы дегидрирования низших олефиновых, парафиновых и алкилароматических углеводородов / Г.Р. Котельников и др. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 81 с.
2. Pat. 5689023 USA. Process for preparing styrene from ethylbenzene using a iron oxide catalyst / Hamilton Jr., David M. 1997.
3. Pat. 2971926 USA. Dehydrogenation Catalysts / William D. Stillwell. 1961.
4. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Деметьева Е.В., Ку-

- змина О.В. Влияние церия на трансформацию гематита и его реакционную способность в восстановительной атмосфере. Сообщение 1 // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 55—63.
5. Пат. 2458737 РФ. Катализатор дегидрирования изоамиленов / Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Макаров Г.М. и др. № 2011129122/04; заявл. 13.07.11; опубл. 20.08.12.
 6. Жданова Т.Г., Кузнецова Р.А., Окунева А.С., Логинова Н.К. Раздельное определение соединений калия в железохромкалиевом катализаторе // Промышленность СК. 1986. № 3. С. 5.
 7. А. с. 851293 (СССР) Коэрцитивный спектрометр / Б.В. Буров, Д.К. Нургадиев, П.Г. Ясонов. 1981.
 8. Kitheri Joseph, Gnanasekaran T. Thermoanalytical study of the reaction of potassium carbonate with ferric oxide // Thermochemica Acta. 1999. Vol. 342. P. 153—160.
 9. Дементьева Е.В. Способ регулирования ферритных фаз в железооксидном катализаторе дегидрирования в условиях промышленного синтеза: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Е.В. Дементьева. — Казань, 2009. — 175 с.
 10. Комиссарова Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.

УДК 663.15, 579.66

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ БИОКОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ *TRICHODERMA* И *PENICILLIUM VERRUCULOSUM*

© 2012 г. **А.В. Чекушина**¹,
Г.С. Доценко^{1,2},
А.П. Сеницын^{1,2}

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, г. Москва

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Введение

Большие запасы растительной биомассы (~1 трлн т), а также их возобновляемость делают ее привлекательным сырьем для получения различных видов жидкого топлива и ряда других полезных продуктов. Разнообразие биокатализаторов (ферментов) и их характеристик предоставляет ши-

рокие возможности для эффективной переработки растительного сырья в сахара. Глюкоза, получаемая ферментативным путем из целлюлозы, может быть конвертирована с помощью микроорганизмов в этанол, бутанол, ацетон, органические и аминокислоты, полимеры и многие другие продукты микробного синтеза [1—3].

В настоящее время мутантные или рекомбинантные штаммы грибов рода *Trichoderma* (*T. reesei*, *T. viride*, *T. longibrachiatum*) играют ведущую роль среди промышленных грибных продуцентов биокатализаторов на основе целлюлаз и гемицеллюлаз [4—7]. Это объясняется, во-первых, их высокой секреторной способностью, а во-вторых — разнообразием продуцируемых ферментов с различной

Чекушина А.В. – аспирант и сотрудник Института биохимии им. А.Н. Баха РАН. Тел.: (495) 939-59-66. E-mail: chary_ann@mail.ru

Доценко Г.С. – аспирант химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и сотрудник Института биохимии им. А.Н. Баха РАН. Тел. тот же. E-mail: gsdotsenko@gmail.com

Сеницын А.П. – д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией физико-химии ферментативной трансформации полимеров химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией биотехнологии ферментов Института биохимии им. А.Н. Баха РАН. Тел. тот же. E-mail: apsinityn@gmail.com