

УДК 543.544.25 + 519.242.5

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2013 г. Ю.М. Максимов¹,
А.И. Кирдяшкин¹,
Л.А. Аркатова²

¹ Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

² Томский государственный университет

Введение

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать зернистые и блочные катализаторы для генерации синтез-газа [1]. Среди последних можно выделить блочные металлокерамические катализаторы для селективного каталитического окисления метана, которые компактны и имеют высокую производительность [2]. Разработка эффективных блочных катализаторов может стать первым шагом на пути создания небольших мобильных установок для химической переработки попутного газа на скважинах, расположенных в труднодоступных районах.

Перспективными катализаторами углекислотной конверсии метана (УКМ) являются получаемые методом СВС порошки интерметаллидов Ni_3Al с включениями свободного никеля [3, 4]. К настоящему времени в качестве катализаторов УКМ в основном исследованы металлы VIII группы периодической системы, нанесенные на различные носители, а также оксиды элементов с переменной валентностью, сульфиды и карбиды [5–13]. Как правило, наиболее активны катализаторы на основе платиноидов, сравнимы с ними никелевые системы. Очевидным недостатком благородных металлов

является их дороговизна, а преимуществом — более высокая активность по сравнению с Ni, Co и Fe и меньшая подверженность отравлению [4, 5]. Никель является наиболее перспективным металлом вследствие его низкой стоимости, однако он подвержен дезактивации, вызванной спеканием, окислением и сильным зауглероживанием [5, 6].

Проблема дезактивации катализаторов вследствие углеотложения, особенно в реакции метана с углекислым газом, стимулирует поиск новых каталитических систем и нетрадиционных методов их синтеза.

Специфика представленного в данной работе катализатора УКМ состоит в том, что интерметаллид является носителем, обеспечивающим высокую теплопроводность вдоль слоя катализатора и поставку высокодисперсных частиц никеля как активного компонента для УКМ [4]. При этом в реакции метана с диоксидом углерода образуется синтез-газ с низким соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$, оптимальным для осуществления оксо-синтеза и получения диметилового эфира, являющегося экологически чистым видом топлива [5], обеспечивающим бездымное горение и холодный запуск двигателей [6], а также имеющим более высокое цетановое число (50–55) по сравнению с обычным дизельным топливом (40–45) и высокий КПД, сравнимый с КПД для водородного топлива [9].

Незначительные энергозатраты, высокая производительность, простота осуществления синтеза делают данный метод перспективным для получения гетерогенных катализаторов. Возможность использования внутренних энергетических ресурсов термореагирующих порошковых систем свидетельствует о высоких достоинствах СВС с технической

Максимов Ю.М. – д-р техн. наук, проф., руководитель отдела структурной макрокинетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ТНЦ СО РАН). Тел.: (3822) 49-27-02. Факс: (3822) 49-28-38. E-mail: maks@dsm.tsc.ru

Кирдяшкин А.И. – канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией того учреждения. Тел.: (3822) 49-24-97. Факс: (3822) 49-28-38. E-mail: maks@dsm.tsc.ru

Аркатова Л.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник KTH Royal Institute of Technology, Department of Chemical Technology, Stockholm, Sweden, Senior Researcher; отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Томского государственного университета. Тел.: (3822) 42-07-80. E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

точки зрения и служит основой для создания новых прогрессивных технологий, обеспечивающих решение задач по организации высокоэффективных и динамичных производств различных материалов.

Целью настоящей работы является получение катализаторов методом СВС (СВС-катализаторов) и исследование их свойств в процессах УКМ и селективного окисления метана.

Селективное каталитическое окисление метана на блочных катализаторах, приготовленных методом СВС

Блочные катализаторы на основе пористой керамики являются перспективными материалами для химической переработки природных углеводородов. По сравнению с зернистыми катализаторами они характеризуются более высокими значениями тепло-, массопереноса, прочности, термической стойкости, благодаря чему позволяют существенно интенсифицировать реакции конверсии метана.

Для получения пористой керамики наиболее широко применяют метод выгорания добавок и пенообразования [14]. Эти методы многостадийны, трудоемки, высокочестны. Дополнительные возможности изготовления пористой керамики дает применение метода СВС [15], который не требует дорогого печного оборудования. Данный метод позволяет получать материалы без затрат электроэнергии, достигать особых структурных состояний (высокая степень анизотропии, включение неравновесных фаз) и улучшенных функциональных свойств материалов (повышенные газопроницаемость, теплопроводность и др.). Это обусловлено высокой температурой (до 3000 К), большим температурным градиентом (до 10^7 К/м) и малым временем

формирования керамики (10^{-1} – 10^{-3} с) в волне синтеза. Структура целевого продукта зависит от тепловых режимов горения. Например, при упорядоченном спиновом горении образуются градиентные материалы в виде чередующихся слоев различной пористости и химического состава (рис. 1, а). При хаотичном спиновом горении получают анизотропные материалы со щелевыми порами (рис. 1, б), а при сцинтиллирующем горении — изотропный материал в виде связанной системы капель размерами 0,3–1,0 мм (рис. 1, в). Два последних типа структур оптимальны для блочных катализаторов в силу наибольшей открытой пористости (до 75 %) и газопроницаемости.

В настоящей работе для приготовления блочных катализаторов в качестве исходных реагентов были использованы порошки NiO, ZrO₂, MgO, Al, Ni и др. После проведения СВС по методике [16] конечный продукт представлял собой пористый композиционный материал, состоящий из Al₂O₃, ZrO₂, MgO, NiO, Ni и др. Химический состав готовых катализаторов приведен в таблице.

Структуру и состав материала регулировали, изменяя концентрацию, размер частиц исходных реагентов и плотность шихты. На основании результатов экспериментов была разработана опытная технология СВС по получению пористых каталитических блоков на основе интерметаллидных и металлооксидных композиций в виде пластин и полых цилиндров с размерами до 1200 мм (рис. 2).

Технологическая схема самораспространяющегося высокотемпературного синтеза блочных катализаторов аналогична традиционной схеме получения керамики, кроме этапа СВС, заменяющего высокотемпературное спекание в печи, что позволяет снизить энергозатраты при производстве материалов.

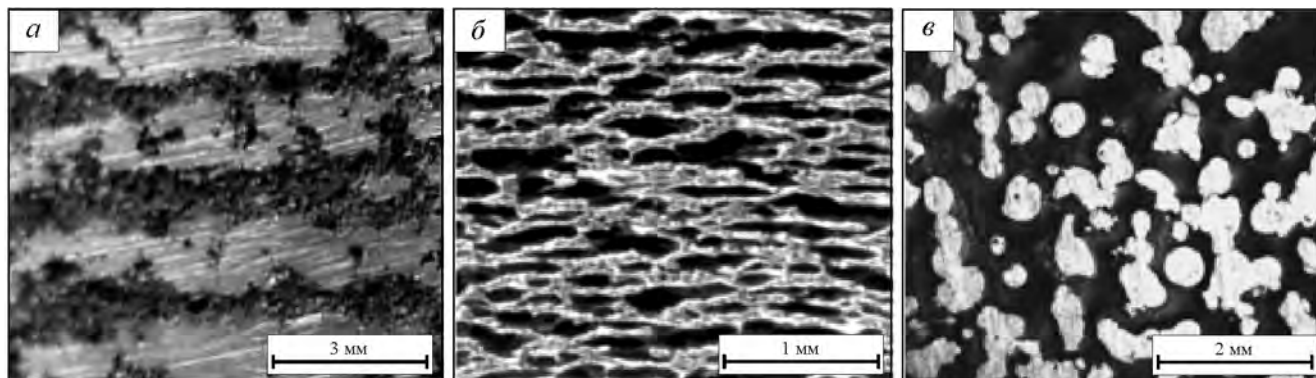


Рис. 1. Структура пористой металлокерамики в процессе СВС: периодическая градиентная (а); со щелевыми порами (б); капельная (в)

Выход синтез-газа в реакции селективного окисления метана на блочных катализаторах

Наименование катализатора	Химический состав катализатора, мас. %	Концентрация (CO + H ₂) в продуктах реакции, об. %
С В С - катализаторы		
Ni47	Ni(53,3)Al ₂ O ₃ (22,5)MgO(19,7)SiO ₂ (4,5)	50
Ni36	Ni(36,27)NiO(6,8)Al ₂ O ₃ (50,93)MgO(6,0)	47
Ni63	Ni(63,9)Al ₂ O ₃ (18,1)Zr(7,3)MgO(6,1)CaO(4,5)	48
Ni52,9ZrO ₂ 9,5	Ni(52,9)Al ₂ O ₃ (14,7)ZrO ₂ (9,5)MgO(21,4)CaO(1,5)	53
Ni81,07	Ni(81,2)Al(17,2)CaO(1,7)	14
Ni55,13	Ni(55,1)Al ₂ O ₃ (20,9)MgO(24,0)	37
Ni37,9NiO13,9	Ni(37,9)NiO(13,9)Al ₂ O ₃ (26,9)MgO(2,2)CaO(1,1)	38
Ni37,4Cr2,6	Ni(37,4)Cr(2,6)Al ₂ O ₃ (23,9)Cr ₂ O ₃ (9,2)MgO(25,2)CaO(1,7)	19
Ni36,8Mo8,0	Ni(36,8)Al ₂ O ₃ (21,2)Mo(8,0)MgO(34,0)	10
Ni38,5TiO ₂ 12,2	Ni(38,5)Al ₂ O ₃ (23,9)TiO ₂ (12,2)TiC(1,4)MgO(22,3)CaO(1,7)	30
О б р а з ц ы с р а в н е н и я		
Ni (губч.)	Ni (100)	18
6Pt (ИК СО РАН)	—	42
6Pt/Rh (ИК СО РАН)	—	41

Условия испытания: 800 °С, исходная смесь – 29,6 % метана в воздухе, время контакта – 0,5 с.

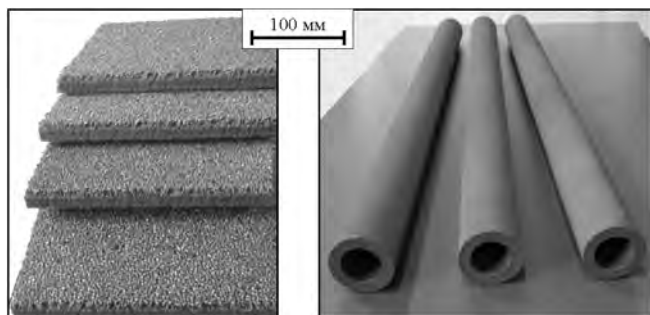


Рис. 2. Блочные СВС-катализаторы на основе пористой керамики

Лабораторное тестирование каталитических свойств материалов в реакции селективного окисления проводили путем пропускания через образец катализатора смеси метан (29,6 %) — воздух при температуре 800 °С с временем контакта 0,5 с. Пористые образцы катализаторов СВС и губчатого никеля с размерами пор 0,5—1,0 мм вставлялись, а гранулированные платиновый и платино-родиевый катализаторы (предоставлены ИК СО РАН) размером 0,25—0,5 мм засыпались в реактор длиной 20 мм, диаметром 12 мм. Результаты сравнительных испытаний СВС-катализаторов представлены в таблице. Из них следует, что по выходу синтез-газа (суммарная концентрация монооксида углерода и водорода)

СВС-катализаторы достигают уровня платиновых и платино-родиевых катализаторов, а в случае состава Ni52,9ZrO₂9,5 превосходят их.

Металлооксидные СВС-катализаторы обладают высокой каталитической активностью при осуществлении процесса с малыми временами контакта с газом (менее 0,25 с). Для используемых в промышленности зернистых катализаторов Ni—Al₂O₃ это время обычно превышает 1 с (например, НИАП-22). Как показали исследования, в продуктах конверсии метана на СВС-катализаторах поддерживается соотношение H₂/CO около двух. Полученный синтез-газ пригоден для последующей его конверсии в жидкие углеводороды по процессу Фишера-Тропша. Предварительные лабораторные исследования показали возможность получения таким способом углеводородов C₈—C₁₅, пригодных к использованию в качестве моторного топлива.

Для обеспечения каталитической конверсии природных углеводородов в автотермическом режиме (за счет тепла реакции селективного окисления) создан лабораторный генератор синтез-газа с использованием катализатора Ni52,9 ZrO₂9,5 в виде полого цилиндра. Принципиальная схема реактора представлена на рис. 3. Природный газ (метан, пропан, бутан) и воздух подаются в смесительную камеру, далее готовая смесь с добавлением паров



Рис. 3. Схема генерации синтез-газа с использованием блочных СВС-катализаторов в автотермическом режиме

воды через огнепреградитель поступает на каталитический блок, внутри стенок которого происходит процесс конверсии. Предположительно процесс включает реакции селективного окисления, паровой и уголекислотной конверсии. Запуск процесса осуществляется зажиганием топливной смеси при соотношении воздух/природный газ, равном 6 : 1, с предварительным нагревом блока до 800 °С. В стационарных условиях конверсии смеси (объемное соотношение воздух/природный газ составляет 2,5–3,0) внутри стенки каталитического блока устанавливается распределение температуры от 1100 до 800 °С. Как показали исследования, реактор обеспечивает степень конверсии природных углеводородов до 90–95 % с получением продукта следующего состава, %: CO — 17–19, H₂ — 33–35, остальные углеводороды — не более 1–2, остальное — N₂, H₂O, CO₂. Соотношение H₂/CO регулируется в интервале 1,7–2,2 путем изменения состава природного газа и добавления паров воды: введение в метан пропана и бутана позволяет достичь нижней границы соотношения H₂/CO, а добавка воды — высшей. На лабораторном генераторе достигнута производительность по синтез-газу 2 м³/ч (здесь и далее м³ — нормальный кубический метр газа). Отличительной особенностью конструкции является отсутствие внешних энергозатрат и компактность. Удельная производительность реактора (отношение производительности реактора к объему) достигает 3·10³ ч⁻¹, что превышает уровень известных систем генерации синтез-газа на основе зернистых ката-

лизаторов (например, НИАП-22). При первом запуске генератора значения конверсии углеводородов и концентрации целевого продукта монотонно увеличиваются, достигая стабильного уровня в течение 1–2 ч. Изменение параметров объясняется процессами активации катализатора, которые включают выделение каталитических центров (субмикронных частиц никеля 0,1–0,5 мкм) на свободной поверхности материала из фазы NiO-MgO (рис. 4) в результате восстановительных реакций с участием H₂ и CO. Стабилизация каталитических свойств обусловлена достижением постоянного количества каталитичес-

ки активных центров. Дезактивирующее действие газовых потоков (процессы химической коррозии и механической эрозии на свободной поверхности) компенсируется формированием новых центров за счет диффузионного притока никеля из объема фазы NiO-MgO. Как показали исследования, при последующих включениях выход генератора на номинальные характеристики происходит практически сразу по достижении необходимого температурного режима. Стабильность характеристик подтверждают результаты испытаний генератора в течение 20 ч. Механическая целостность каталитического блока в процессе эксплуатации существенно не нарушается, происходит лишь изменение макроструктуры материала (см. рис. 4). В случае соотношения воздух/природный газ менее 2,5 наблюдался эффект зауглероживания катализатора. Устранение свободного углерода из материала достигалось путем добавления избыточного воздуха в топливную смесь, что позволяло полностью восстановить каталитическую активность блока.

На базе проведенных исследований в отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН создан опытный автотермический генератор синтез-газа производительностью до 30 м³/ч, разработан прототип полученного методом СВС каталитического блока для промышленного автотермического генератора синтез-газа производительностью 400 м³/ч. Предварительная обкатка блока в составе промышленной каталитической излучающей горелки в режиме полного окисления метана показала до-

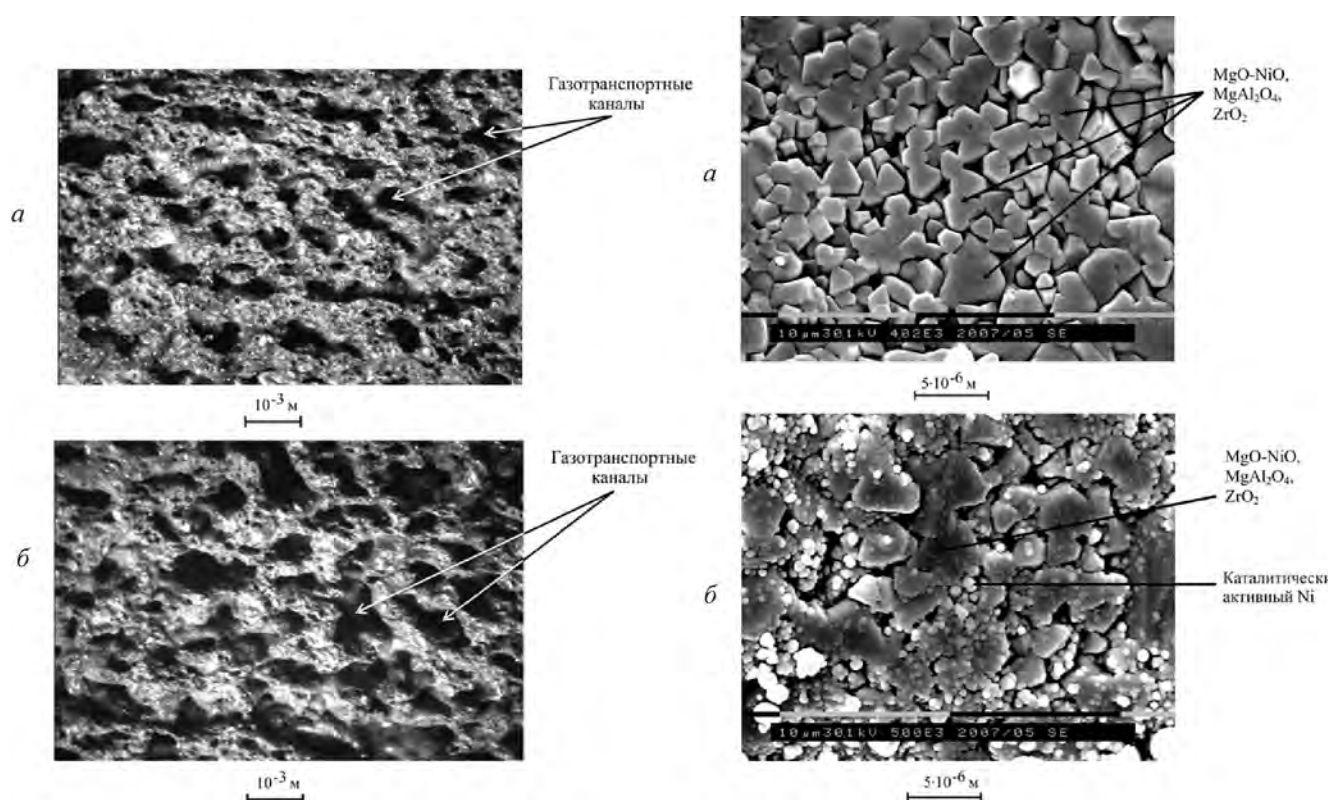


Рис. 4. Структура блочного катализатора $\text{Ni}_{32,9}\text{ZrO}_{2,9,5}$ до (а) и после (б) эксплуатации в течение 20 ч. (Данные РЭМ.)

статочный высокий эксплуатационный ресурс блока — более 10 000 ч, что говорит о его механической стойкости к воздействию высокой температуры и коррозии. Ресурс работы по каталитической активности в режиме парциального окисления требует дополнительных исследований.

Углекислотная конверсия метана на порошковых СВС-катализаторах

Предварительные испытания серии СВС-катализаторов на основе Ni-Al сплавов с варьированием содержания никеля (92,5—86,6 %) и алюминия (7,5—13,4 %) показали, что среди исследованных интерметаллидов в реакции УКМ наиболее активна система со сверхстехиометрическим содержанием никеля, мас. %: Ni — 92,5 и Al — 7,5 [4]. Однако, несмотря на хорошие каталитические показатели, эта система подвергалась частичному зауглероживанию [17]. Для решения данной проблемы интерметаллид Ni_3Al был модифицирован платиной (образец Pt/ Ni_3Al) в крайне низких концентрациях (10^{16} ион Pt/ см^2) методом ионной имплантации с использованием вакуумно-дугового источника MEVVA [17].

Каталитические испытания проводили на точной установке в реакторе с фиксированным слоем катализатора объемом 1 см^3 (размер зерен 600—1000 мкм) в температурном интервале 600—900 °C. Объемная скорость потока смеси реагентов ($\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He} = 20 : 20 : 60$ об. %) составляла $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Результаты испытаний приведены на рис. 5.

Влияние температуры. Из рис. 5 видно, что при умеренных температурах (600—650 °C) значения конверсий невысоки. С повышением температуры значения конверсии как метана, так и углекислого газа, резко увеличиваются. При высоких температурах (850—900 °C) интерметаллиды на базе матрицы Ni_3Al являются эффективными катализаторами риформинга метана углекислым газом: значения конверсии CH_4 и CO_2 на немодифицированном катализаторе составляют 76 и 82 % соответственно. После модифицирования платиной, даже при крайне малом ее содержании (менее 0,1 мас. %), эти конверсии достигают значений 97 и 99 %.

При сравнении данных катализаторов с известными в литературе (промышленного катализатора УКМ не существует) было выяснено, что наиболее близким к ним по активности и стабильности явля-

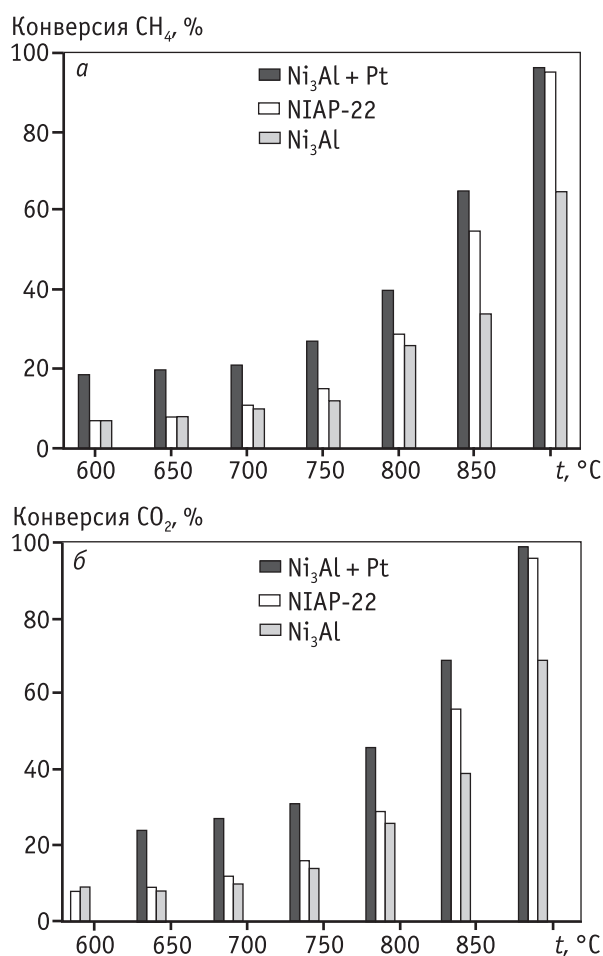


Рис. 5. Значения конверсии CH_4 (а) и CO_2 (б) в процессе УКМ для образцов: $\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$ (10^{16} ион $\text{Pt}/\text{см}^2$), NIAP-22, Ni_3Al

ется катализатор НИАП-22, предназначенный для паровой конверсии метана. Он имеет более высокую активность в УКМ, однако, как показали результаты лабораторных испытаний, НИАП-22 имеет большую тенденцию к зауглероживанию, а следовательно, подвержен более быстрой дезактивации в УКМ.

Влияние мольного соотношения $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$. Состав реакционной смеси значительно влияет на значения конверсии CO_2 и CH_4 . При увеличении соотношения $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ от 1 до 3 конверсия метана возрастает с 64 до 78 % при температуре 800 °C; в то время как конверсия углекислого газа уменьшается от 73 до 36 %. При этом баланс по углероду улучшается по мере обогащения реакционной смеси диоксидом углерода. Причина благоприятного воздействия CO_2 на процесс УКМ заключается в его способности к регенерации закоксованных катализаторов с обра-

зованием CO и CH_4 по механизму диспропорционирования водорода.

Из результатов каталитических испытаний можно заключить, что модифицирование интерметаллида Ni_3Al крайне малыми дозами платины приводит к значительному увеличению активности образцов в процессе конверсии метана углекислым газом.

Тестирование на стабильность. Проверку катализаторов на стабильность работы в процессе УКМ осуществляли при температуре 900 °C в течение 140 ч при мольном соотношении $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$. Катализатор $\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$ первые 65–70 ч работал стабильно, после чего наблюдалось слабо выраженное снижение активности, при этом конверсии CH_4 и CO_2 к концу испытания уменьшились только на 2–4 %, тогда как в случае немодифицированной матрицы конверсии уменьшились на 25–30 %. Несмотря на очень малое содержание платины (доза $1 \cdot 10^{17}$ ион $\text{Pt}/\text{см}^2$) стабильность работы модифицированного катализатора значительно выше, чем у матрицы. Причиной повышенной устойчивости к углеотложению является крайне малая растворимость углерода в благородных металлах, а также высокое диспергирование Pt по всей поверхности образца. Сравнение Pt -имплантированных катализаторов с имеющимися в литературе аналогами [14] показало очевидное преимущество первых в отношении стабильности: так, $\text{Pt}-\text{Ni}$ катализатор, нанесенный на цеолитный носитель, дезактивировался в течение 5–8 ч.

Морфология. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и результатам измерения удельной поверхности адсорбционным методом, исходный образец СВС-интерметаллида Ni_3Al обладает макропористой структурой (поры диаметром $6 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ м) (рис. 6, а) и небольшой удельной поверхностью ($0,5$ – $1,0$ $\text{м}^2/\text{г}$). После каталитических испытаний наблюдаются разрыхление поверхности в результате каталитической эрозии, формирование зародышей фазы металлического никеля, а также частичное зауглероживание контакта, причем на разных участках катализатора имеются либо фрагментарные глобулярные скопления сажи (см. рис. 6, б), либо углеродные волокна (см. рис. 6, в).

Противоположные результаты получены в случае модифицированного платиной Ni_3Al катализатора (рис. 7, а). Поверхность исходного образца $\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$ (доза $1 \cdot 10^{17}$ ион $\text{Pt}/\text{см}^2$) — типичный скол сплава, относительно гладкий с незначительными шероховатостями, имеющий протяженные расще-

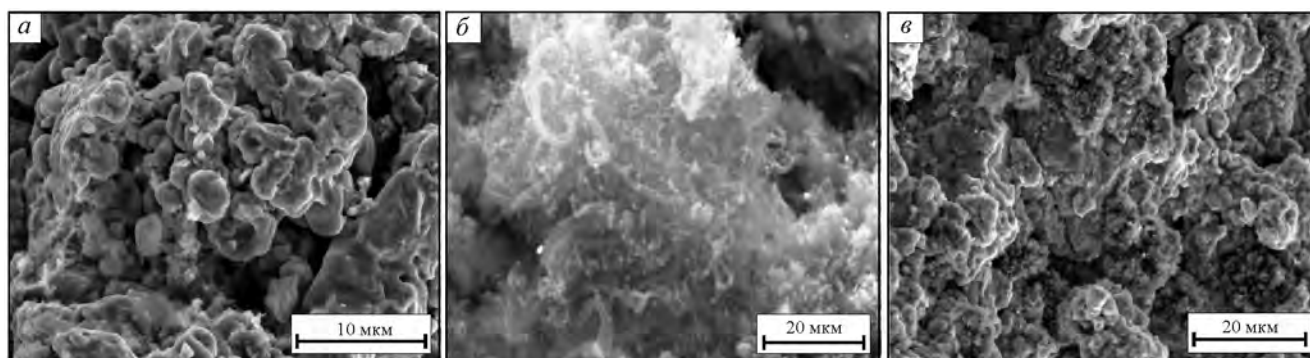


Рис. 6. РЭМ-снимки СВС-интерметаллида Ni_3Al : исходного (а) и с продуктами углеотложения на поверхности катализатора, отработанного в УКМ (б, в). Условия работы: 900 °С, $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$; время – 24 ч

лины средней шириной 0,1—0,5 мкм. В условиях УКМ структура данного катализатора изменяется (см. рис. 7, б), но не столь существенно, как в случае немодифицированной матрицы Ni_3Al . После каталитических испытаний некоторая часть поверхности (около 20—30 %) остается без явно выраженных изменений, пористость сохраняется, однако на поверхности образуются ограненные кристаллиты Ni (0,1—0,3 мкм), мигрировавшего к поверхности из объема многофазной гетерогенной системы. Кроме того, в структуре данного катализатора наблюдаются высокодисперсные частицы Pt размером от $\approx 0,3$ —0,5 до 3—5 нм, стабилизированные в основном в матрице интерметаллида и оксида алюминия. Важно отметить, что образующиеся в процессе ионной имплантации высокодисперсные кластеры платины характеризуются достаточно высокой стабильностью при термообработке катализатора в окислительно-востановительной среде УКМ, т.е. размер частиц Pt сохраняется после испытаний в риформинге метана в течение 24 ч при 600—800 °С. А главное, в данном случае не наблюдается зауглероживание контактов, т.е. ни сажи, ни углеродных

волокон (как в случае немодифицированной матрицы) не зафиксировано.

Таким образом, модифицирование каталитической системы на основе СВС-интерметаллида Ni_3Al платиной в очень малых концентрациях методом ионной имплантации значительно повышает не только каталитическую активность, но и стабильность работы катализаторов во времени. Кроме того, Pt увеличивает дисперсность никеля и замедляет процессы диффузии углерода, образовавшегося при диссоциативной адсорбции метана и углекислого газа, предотвращая образование карбидов никеля и таким образом существенно замедляет процессы углеотложения.

Выводы

1. На основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) разработана энергосберегающая технология получения компактных каталитических блоков в виде цилиндров и пластин.

2. Показано, что блочные катализаторы, полученные методом СВС, обладают высокой каталитической активностью в реакции селективного каталитического окисления метана, достигая по выходу синтез-газа уровня платиновых катализаторов.

3. Разработан лабораторный автотермический генератор синтез-газа производительностью 30 м³/ч на блочных СВС-катализаторах.

4. Для углекислотной конверсии метана в синтез-газ разработан эффективный катализатор — модифицированный платиной интерметаллид ($\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$) — характеризующийся высокой активностью, стабильностью и повышенной устойчивостью к углеотложению.

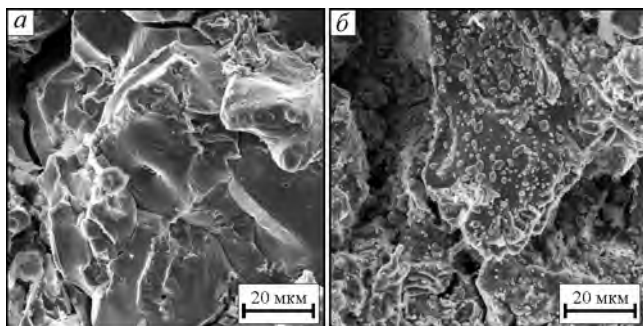


Рис. 7. РЭМ-снимки исходного (а) и отработанного в процессе УКМ (б) модифицированного платиной СВС-интерметаллида ($\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$). Условия работы: 800 °С, $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$, время – 24 ч

5. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания высокоактивных и стабильных катализаторов для переработки метана в синтез-газ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-98011-р_сибирь_a.

Литература

1. Григорян Э.И., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века // Наука — производству. 1998. № 3(5). С. 30—41.
2. Maksimov Yu.M., Kiryashkin A.I., Baev V.K., Gushin A.N. // Advances in Science and Technology. 2010. Vol. 63. P. 297.
3. Пат. 2349380 РФ. Катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана / Ю.С. Найборошенко, Н.Г. Касацкий, В.Д. Китлер, Л.А. Аркатова и др. 2009.
4. Аркатова Л.А. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 647.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
6. Ferreira-Aparicio P., Marquez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I., Schuurman Y., Guerrero-Ruiz A., Mirodatos C. // J. Catal. 184 (1) (1999) 202.
7. Zhang J., Wang H., Dalai A.K. // J. Catal. 249 (2007) 300.
8. Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L. // J. Power Sources. 156 (2006). 497.
9. Bradford M., Vannice M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 1.
10. Wang J.C.B., Hsiao S.Z., Huang T.J. // Appl. Catal. A 246 (2) (2003) 197.
11. Sazonova N.N., Sadykov V.A., Bobin A.S., Pokrovskaya S.A., Gubanova E. // React. Kinet. Catal. Lett. 98 (1) (2009) 35.
12. Rostrup-Nielsen J.R., Bak-Hansen J.H. // J. Catal. 144 (1993) 38.
13. Wang H.Y., Ruckenstein E. // Appl. Catal. A 204 (2000) 143.
14. Пористая конструкционная керамика / Под ред. Красулина. М.: Металлургия, 1980.
15. Пат. 255221 СССР. Способ получения тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. 1967.
16. Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Китлер В.Д. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 85.
17. Arkatova L.A. // Catalysis Today. 2010. Vol. 157. P. 170.
18. Brown I.G. // Review of Scientific Instruments. 1994. Vol. 65. P. 3061.

УДК 544.47

МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ БИОНЕФТИ

© 2013 г. С.А. Хромова^{1,2},
А.А. Смирнов^{1,2}, С.А. Селищева^{1,2},
Р.Г. Кукушкин^{1,2}, В.О. Дундич¹,
Л.И. Трусев³, В.А. Яковлев^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ ООО «Ассоциация «АСПЕКТ»», г. Москва

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию биомассы в качестве сырья для получения альтернативного топлива. Связано это прежде всего с возобновляемостью данного типа сырья и его экологичностью. Одним из наиболее перспективных методов переработки древесины является пиролиз, позволяющий получать из биомас-

сы углеродные материалы и жидкие органические продукты. Жидкие продукты быстрого пиролиза, называемые также бионефтью, представляют собой сложную многокомпонентную смесь различных кислородсодержащих органических соединений. Особый интерес может представлять ее переработка совместно с нефтяными фракциями на стандарт-