

ных элементов реактора, изготовлять на их основе монолитные блоки и плоские элементы радиальных и планарных реакторов.

Авторы работы выражают признательность Федеральному Агентству по науке и инновациям Российской Федерации за финансовую поддержку данной работы по Государственным контрактам № 02.516.11.6202, 02.526.11.6006 и 02.527.11.0003, а также МНТЦ за поддержку данной работы по проекту № 2904.

Литература

1. Millet Cl.-N., Chedotal R., Da Costa P. Synthesis gas bench study of a 4-way catalytic converter: Catalytic oxidation, NO_x storage/reduction and impact soot loading and regeneration. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 90 P. 339.
2. Раменский А.Ю., Шелеш П.Б., Нефедкин С.И. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2006. С. 64.
3. Бризицкий О.Ф., Терентьев В.Я., Христолюбов А.П. и др. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2004. С. 17.
4. Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И. и др. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана в синтез-газ // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 3. С. 449.
5. Пат. 2320408 (РФ). Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа / В.В. Киреев, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов, В.А. Кузьмин, В.А. Собянин. 2008.
6. Пат. 2356628 (РФ). Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез-газа из биодизельного топлива / В.В. Киреев, Н.А. Кузин, В.А. Кириллов, В.А. Кузьмин, Ю.П. Ермаков, В.А. Собянин. 2008.
7. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. *Автомобильные топлива с биоэтанолом*. М.: Колос, 2007.
8. Кириллов В.А., Мешеряков В.Д., Собянин В.А. и др. Биоэтанол как перспективное топливо для энергоустановок на основе топливных элементов // *ТОХТ*. 2008. Т. 42, № 1. С. 1.
9. Каменев В.Ф., Фомин В.М., Хрипач Н.А. // *Водородная энергетика и транспорт*. 2005. С. 32.

УДК 661.217.002.237

АНАЛИЗ ДЕЗАКТИВАЦИИ АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© 2010 г. П.Н. Калинин^{1,2},
О.Н. Коваленко¹,
О.И. Платонов³

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ ООО «Институт «Гипроникель», Санкт-Петербург

Введение

Эффективность производства элементной серы по способу Клауса весьма зависит от активности

используемых катализаторов [1], подвергающихся в процессе эксплуатации дезактивации. Условия эксплуатации по-разному влияют на дезактивацию катализатора относительно конверсии сернистых компонентов (например, сероводорода и карбонилсульфида) [2].

В работе проанализировано изменение активности алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2, ранее называвшегося АО-МК-2 [3], производства ООО «Новомичуринский катализаторный завод» в течение

Калинин П.Н. – мл. науч. сотрудник Института катализа СО РАН, ст. преподаватель Новосибирского государственного университета (630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5). Тел.: (383) 330-67-46, факс: (383) 330-80-56. E-mail: kalinka@ngs.ru.

Коваленко О.Н. – ст. науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-98-78, факс: (383) 330-80-56. E-mail: oven@catalysis.ru.

Платонов О.И. – ст. науч. сотрудник ООО «Институт Гипроникель». Тел.: (812) 535-04-80. E-mail: hipnotoad@yandex.ru.

ние четырех лет его эксплуатации в реакторе Клауса цеха очистки коксового газа коксохимического производства (ЦУПХП КХП) ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК) при 230–260 °С и объемной нагрузке $W \approx 2000 \text{ ч}^{-1}$. По методике, определяющей текущую активность катализатора с учетом состава перерабатываемого газа [4], оценена скорость дезактивации катализатора.

Экспериментальная часть

Состав сухого газа на входе Клауса (по данным ЦУПХП КХП ОАО «ММК»), об. %: H_2S $1,10 \pm 0,11$, SO_2 $0,33 \pm 0,21$, COS $0,44 \pm 0,08$, N_2 $62,1 \pm 3,44$, CO $4,42 \pm 0,80$, CO_2 $27,2 \pm 3,34$, H_2 $3,58 \pm 1,06$.

Концентрации компонентов в осушенных пробах газа определяли хроматографически. Кроме того перерабатываемый газ содержал также элементную серу ($10\text{--}30 \text{ г/м}^3$) и H_2O (120 г/м^3). Особенность перерабатываемого кислого газа — изменение в широких пределах отношения $(\text{H}_2\text{S} + \text{COS})/\text{SO}_2$ в ходе эксплуатации.

Активность катализатора АО-НКЗ-2 качественно характеризовали конверсией η_i основных серосодержащих компонентов: H_2S , COS и SO_2 , определяемых из концентраций этих компонентов в технологическом газе, измеренных на входе в реактор Клауса и выходе из него при отношении исходных концентраций компонентов в газе: $([\text{H}_2\text{S}]_0 + [\text{COS}]_0) : ([\text{SO}_2]_0) \approx 2$.

Количественно активность катализатора, согласно [4], характеризовали константой скорости конверсии сероводорода K , рассчитанной из уравнения:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = K[\text{H}_2\text{S}][\text{SO}_2]^{0,5}. \quad (1)$$

Для соотношения реагентов в исходном газе

$$[\text{H}_2\text{S}]_0 / [\text{SO}_2]_0 \approx 2, \quad (2)$$

соответствующего стехиометрии реакции Клауса, значения константы в уравнении (1) определяли из концентраций сероводорода в очищаемом газе исходной (C_0) и конечной (C), достигаемой за время каталитического контакта τ [4]:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = [1 - (C/C_0)^{1/2}] / (\tau C_0^{1/2}) = [(C_0/C)^{1/2} - 1] / (\tau C_0^{1/2}). \quad (3)$$

Активность катализатора в конверсии карбонилсульфида оценивали, учитывая избыток в газе водяного пара и диоксида серы, константой скоро-

сти первого порядка вне зависимости от исходного состава газа на входе в реактор Клауса:

$$K'_{\text{COS}} = -\ln([\text{COS}]/[\text{COS}]_0)/\tau = -\ln(1 - \eta_{\text{COS}})/\tau. \quad (4)$$

Чтобы устранить эффект блокирования серой поверхности катализатора, количественные характеристики активности определяли только для периодов после терморегенерации катализатора или остановок с последующим пуском линии и реактора Клауса ЦУПХП КХП ОАО «ММК».

Удельную поверхность, размер и объем пор образцов катализатора, отобранных из промышленного реактора при остановках линии Клауса, измеряли методом адсорбции азота при 77К, пользуясь прибором «Micromeritics ASAP-2400».

Количество серы на поверхности проб катализатора, отобранных из промышленного реактора в виде кислородсодержащих солей, определяли в растворах после обработки порошков катализатора соляной кислотой методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой. Анализ проводили на приборе «Optima» производства «Perkin Elmer».

Состав сернистых соединений, образующихся на поверхности катализатора в ходе модельной реакции Клауса в присутствии паров воды, определяли по методике [5].

Результаты

Результаты промышленного эксперимента представлены на рисунке и обобщены в табл. 1. В верхней части рисунка приведены текущие средние значения конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ (для $\text{CR} \approx 2$) и карбонилсульфида η_{COS} . Ниже показаны соответствующие вариации основных факторов конверсии: средней температуры каталитического слоя и исходной концентрации сероводорода на входе в реактор Клауса $[\text{H}_2\text{S}]_0$. Вертикальные отрезки соответствуют дисперсии средних концентраций $[\text{H}_2\text{S}]_0$ без изменения состава газа на входе (использовался встроенный байпас котла-утилизатора печи Клауса).

Текстурные характеристики алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2 исходного и после эксплуатации в течение четырех лет, а также содержание поверхностных сернистых кислородных солей в пересчете на серу приведены в табл. 2.

На поверхности катализатора АО-НКЗ-2 в ходе реакции Клауса:

- 1) фракция катализатора $0,1 \pm 0,2 \text{ мм}$;

Таблица 1

**Активность катализатора АО-НКЗ-2
в реакторе Клауса R-6201/1 ЦУХП КХП ОАО «ММК»
в периоды с 02.04.2003 по 25.03.2007**

Период усреднения	$[H_2S]_{ор}$ об. %	T, K	$K_{H_2S}, c^{-1},$ $атм^{-1/2}$	$K_{COS}, c^{-1},$ $атм^{-1/2}$
14.04.–20.04.2003	1,18	518	2,6	0,76
15.09.–15.10.2003	1,26	522	2,0	0,34
19.03.–30.03.2004	1,53	535	1,8	0,46
23.07.–02.08.2004	1,04	522	1,7	0,29
27.10.–18.11.2004*	1,11	525	2,3	0,09
27.02.–14.03.2005	1,17	527	2,3	0,27
22.05.–08.06.2005	1,53	527	1,5	0,37
12.08.–01.09.2005	1,13	526	2,3	0,34
12.09.–28.09.2005	1,75	529	2,1	0,34
14.11.–30.11.2005	1,56	530	1,9	0,42
04.02.–15.02.2006	1,27	529	1,9	0,27
11.06.–26.06.2006	1,50	527	1,9	0,30
10.07.–19.07.2006*	1,47	526	1,8	0,14
24.08.–03.09.2006	1,31	527	1,8	0,39
10.11.–22.11.2006*	1,41	527	1,9	0,19
10.12.2006	1,11	500	2,2	0,34
22.03.–25.03.2007	1,05	532	1,6	0,34

Примечание. Приведены наблюдаемые значения констант скорости.

* После остановок реактора без терморегенерации.

Таблица 2

**Характеристики алюмооксидного катализатора
АО-НКЗ-2 исходного и после промышленной
эксплуатации в реакторе Клауса**

Катализатор	$S_{уд}$ $м^2/г$	$d_{пор}^{*1},$ нм	$S,$ мас. %	$K_{COS}^{*2},$ %
Исходный	249,3	4,97	–	73
Наверху (2006)	147,7	9,20	0,37	40
Наверху (2007)	131,7	9,24	0,52	40
В середине (2007)	147,8	9,12	0,59	–
Внизу (2007)	134,4	9,08	0,51	–

*1 Средний размер пор.

*2 Конверсия.

2) состав реакционной смеси, об. %: H_2S — 3, SO_2 — 1,5, H_2O — 30, He — ост.;

3) $t = 250\text{ }^{\circ}C$, $\tau_{исп} = 5\text{ ч}$;

4) концентрация поверхностных сернистых соединений, мкмоль/г: $[HSO_3^-] = -0,5$; $[S_2O_3^{2-}] = -0,1$; $[SO_4^{2-}] < 2$; $[HS_n^-] \approx -5$ полисульфидной серы; детектированы $S_nO_6^{2-}$.

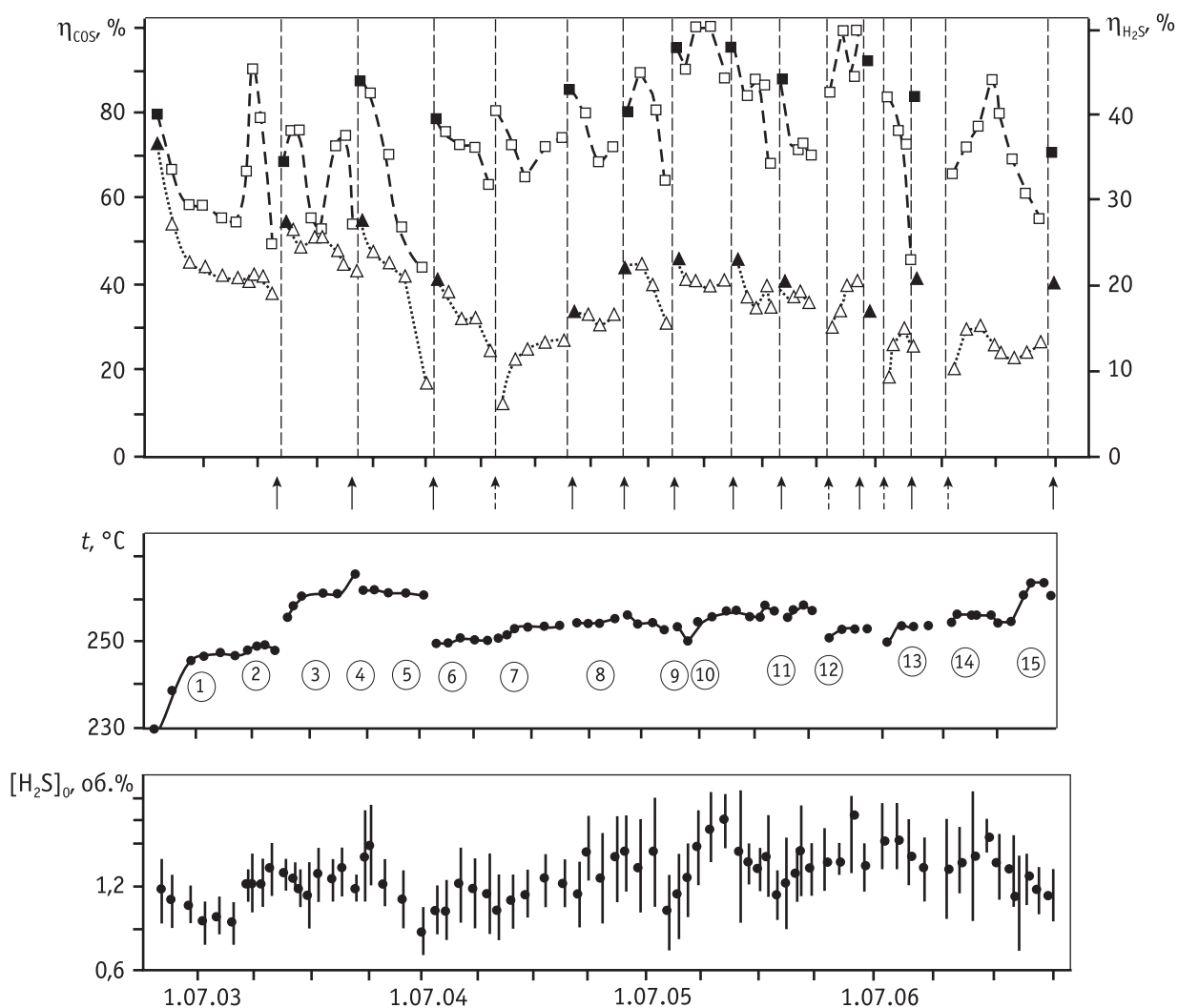
Обсуждение

Динамика конверсии сероводорода. Качественный анализ данных, представленных на рисунке, показывает, что даже небольшие (в пределах 3–5 $^{\circ}C$) приращения температуры в процессе эксплуатации сопровождаются значительным увеличением наблюдаемой конверсии сероводорода. Максимальный эффект наблюдается на переднем фронте приращения температуры в области средних температур каталитического слоя 245–255 $^{\circ}C$ (события 1–2, 6–7). Монотонное снижение температуры слоя катализатора сопровождается быстрым и сильным снижением конверсии сероводорода (событие 5). Регенерация катализатора в токе реакционной смеси при 280–300 $^{\circ}C$, а также обработка катализатора топочными газами, содержащими кислород ($\alpha \approx 1,07$), с температурой $\leq 260\text{ }^{\circ}C$ приводит к практически полному восстановлению конверсии сероводорода.

Таким образом, дезактивация катализатора в реакции Клауса обратима, и активность катализатора АО-НКЗ-2 в конверсии сероводорода в течение четырех лет эксплуатации практически сохраняется. Можно полагать, что основная причина дезактивации катализатора в реакции Клауса — блокирование активной поверхности вследствие отложения серы в порах катализатора. Испарение серы при каждом подъеме температуры и/или на «холостом» пробеге открывает активную поверхность, регенерируя катализатор.

Как установлено ранее [2, 4], обратимое снижение активности катализатора, вызванное отложением элементной серы в микропорах катализатора, происходит с характерным временем порядка месяца. Поэтому при заданных рабочих параметрах процесса (температура и объемная скорость) измерения конверсии в течение до двух–трех недель после каждой повторной регенерации позволяют выявить медленное необратимое старение катализатора.

Динамика конверсии карбонилсульфида. Данные, приведенные на рисунке и в табл. 2, показывают, что конверсия карбонилсульфида необратимо сни-



Изменение наблюдаемой конверсии карбонилсульфида (Δ) и сероводорода ($\square$) на катализаторе АО-НКЗ-2 при $W = 2200 \text{ ч}^{-1}$; $t = (253 \pm 13)^\circ\text{C}$ за исследуемый период. Стрелками отмечены события (моменты) регенерации катализатора. Символами $\blacktriangle$, $\blacksquare$ показаны значения конверсии на свежем (регенерированном) катализаторе. Вертикальными пунктирами отмечены остановки линии Клауса, после которых катализатор нагревался до рабочих температур топочным газом ($\alpha \approx 1,07$) в отсутствие H_2S

жается на 50 % от первоначального значения через два месяца после начала эксплуатации (40 и 73 %, соответственно). Обработка катализатора топочными газами, содержащими кислород ($\alpha \approx 1,07$), приводит к резкому снижению конверсии COS (см. рисунок). Последующая подача тока технологического газа, содержащего H_2S , приводит к росту η_{COS} сразу после запуска реактора, т.е. в отличие от реакции Клауса в реакциях превращения карбонилсульфида дезактивация катализатора обратима лишь частично, а сульфатация поверхности катализатора при воздействии слабоокислительной газовой смеси приводит к сильной, но обратимой дезактивации катализатора.

Мы полагаем, что необратимая дезактивация алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2 в конверсии карбонилсульфида связана в первую очередь с потерей активной поверхности в результате гидротермического старения. Исследование проб катализатора, отобранных после трех и четырех лет работы, показало, что удельная поверхность катализатора снизилась до $\sim 140 \text{ м}^2/\text{г}$ при исходной поверхности свежего катализатора АО-НКЗ-2 около $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Уменьшение активной поверхности катализатора за четыре года эксплуатации согласуется с относительным снижением η_{COS} и константы скорости конверсии карбонилсульфида K'_{COS} .

Статистический анализ приведенных резуль-

татов обследований реактора Клауса КХП ММК в течение 4 лет показал, что необратимая дезактивация катализатора АО-НКЗ-2 в конверсии карбонилсульфида достаточно достоверно (с коэффициентом корреляции $R_4 = 0,75$) аппроксимируется степенной функцией τ — продолжительности эксплуатации, мес:

$$K'_{\text{COS}} = K'_{\text{COS}_0} \tau^{-0,1671}, \text{с}^{-1}, \quad (5)$$

с начальным значением константы скорости конверсии карбонилсульфида: $K'_{\text{COS}_0} = 0,5894 \text{с}^{-1}$.

Зависимость старения катализатора в конверсии сероводорода по этим же данным (табл. 2) при начальном значении константы скорости

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 2,02 - 0,0412\tau, \quad (6)$$

равном $2,02 \text{с}^{-1}\text{атм}^{-1/2}$ на фоне очень слабой корреляции ($R_5 = 0,047$), обусловленной методическими погрешностями промышленного эксперимента, не выявляется, т.е. практически отсутствует.

Таким образом, статистический анализ полностью подтверждает приведенные качественные выводы о существенной разнице в скорости и, вероятно, в механизме дезактивации катализаторов Клауса при конверсии сероводорода и сероорганических соединений (в частности, карбонилсульфида).

По данным лабораторных исследований [6, 7] резкое уменьшение величины удельной поверхности как алюмо-, так и титаноксидного катализаторов Клауса происходит уже в первые часы его работы. Из анализа начального периода промышленной эксплуатации катализатора АО-НКЗ-2 (см. рисунок, табл. 1 и [8]) можно полагать, что снижение величины его удельной поверхности происходит в первые два месяца эксплуатации, что приводит к быстрому падению конверсии карбонилсульфида.

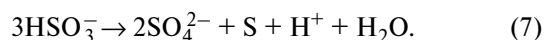
Превращение сероорганических соединений при рабочих условиях ($t = 240 \div 260^\circ\text{C}$, $W \approx 2000 \text{ч}^{-1}$) практически полностью определяется реакцией гидролиза [9]. Гидролиз COS в типичных промышленных условиях ($W \approx 1000 \text{ч}^{-1}$) на алюмооксидном катализаторе достаточно полно идет при $t > 330^\circ\text{C}$ [1, 10].

При рабочих условиях эксплуатации катализатора АО-НКЗ-2 в реакторе ММК реакция Клауса идет в диффузионном режиме, когда уменьшение удельной поверхности компенсируется увеличением размера пор. Более медленная реакция гидролиза карбонилсульфида идет в кинетическом режиме, и активность катализатора прямо пропорциональна его удельной поверхности. Другими словами, η_{COS}

в большей степени зависит от величины удельной поверхности катализатора, чем $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$. Поскольку катализатор АО-НКЗ-2 имеет значительный запас поверхности для прохождения реакции Клауса [2], гидротермическое старение не должно заметно ограничивать конверсию H_2S .

Еще одним фактором, влияющим на дезактивацию катализатора в реакции превращения COS, считается сульфатация катализатора. Известно, что реакция гидролиза более чувствительна к содержанию сульфатов на поверхности катализатора, чем реакция Клауса [10]. Это подтверждается и в наших экспериментах: обработка катализатора топочными газами, содержащими кислород ($\alpha \approx 1,07$), приводит к резкому снижению конверсии COS (до $\leq 20\%$) (см. рисунок). Однако данных по образованию SO_4^{2-} на поверхности катализатора в ходе реакции Клауса в отсутствие кислорода в литературе нами не найдено. Во всех работах, относящихся к проблеме сульфатации, поверхностные сульфаты были обнаружены в образцах катализатора после реакции, которые контактировали с воздухом [6, 11-13], либо катализатор специально сульфатировали [10, 14]. При исследовании in situ адсорбции $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ на поверхности катализаторов Al_2O_3 и TiO_2 методом ИК спектроскопии [15] были детектированы сульфит, бисульфит, тиосульфат, политионаты. Поверхностные сульфаты не были обнаружены.

Образование сульфатов в ходе реакции Клауса наиболее вероятно по реакции разложения гидросульфита [16, 17]:



Реакция идет с образованием промежуточных продуктов — политионатов. Ее скорость, по крайней мере, на три порядка меньше скорости реакции Клауса. Период полупревращения составляет от 1,5 ч и выше в зависимости от условий — температуры, давления, pH. Можно предположить, что в случае такого способа образования сульфата он не должен накапливаться на поверхности катализатора за счет конкурентной реакции восстановления сульфита и тиосульфата сероводородом.

В [5] представлены результаты лабораторных экспериментов по исследованию состава поверхностных сернистых соединений в образце катализатора АО-НКЗ-2, взятого после обработки в модельной реакции Клауса, проведенных нами в условиях максимально исключающих контакт с воздухом, как катализатора, так и экстракционных растворов (менее

3 мин). Они показывают, что за время эксперимента поверхностный сульфат не образуется, но уже через 5 мин после контакта экстракционного раствора с воздухом, мы фиксировали наличие сульфата. Это подтверждает известный факт, что сульфиты легко окисляются кислородом воздуха до сульфатов [18, 19].

Гравиметрическим анализом было установлено, что при адсорбции SO_2 на оксиде алюминия наблюдается значительное количество необратимо адсорбированного на основных центрах SO_2 (1,5–2 мол./ nm^2 при комнатной температуре и 0,3 мол./ nm^2 при 450 °C) [15]. В пересчете на поверхность отработавшего несколько лет алюмооксидного катализатора (около 150 $\text{m}^2/\text{г}$) это составит $5 \cdot 10^{-2}$ и $7,5 \cdot 10^{-3}$ мол. % $\text{SO}_2/\text{г}$ катализатора соответственно. Логично предположить, что хемосорбированный на катализаторе диоксид серы также быстро окислится до сульфата в зависимости от температуры процесса и парциального давления SO_2 , образуя 5 и 0,7 мас.% SO_4^{2-} соответственно.

По нашему мнению образование сульфата на поверхности кислотно-основных катализаторов в ходе реакции Клауса в количестве, которое приводит к дезактивации катализатора, возможно только в случае форсмажорных обстоятельств (например, наличия кислорода в реакционной смеси).

Известно, что гидролиз COS [20] и реакция Клауса [15] в присутствии паров H_2O идут на основных бренstedовых центрах катализатора. Эти реакции являются конкурирующими. Побочные продукт и интермедиаты реакции Клауса — тиосульфат и полиотионаты соответственно [5, 11, 21]. Даже в условиях, когда молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ близко к стехиометрическому и нет кислорода в газовой смеси, на поверхности алюмооксидного катализатора в реакционной среде имеет место стационарная концентрация кислородных сернистых солей, адсорбированных на бренstedовых основных центрах, которые отвечают за активность катализатора в реакции гидролиза. Их блокирование приводит к снижению скорости реакции гидролиза на Al_2O_3 , а также на TiO_2 и на ZrO_2 . Можно полагать, что выявленные расхождения присущи всем катализаторам, используемым при переработке серосодержащих газов.

Разница в скорости старения алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2, выявленная по конверсии карбонилсульфида и сероводорода, означает, что используемое зачастую определение активности катализаторов Клауса по реакции гидролиза сероорганики (например, сероуглерода [22]) для контроля

катализаторов процесса Клауса применять некорректно.

Заключение

В работе проанализированы изменения активности алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2 в реакциях Клауса и превращения карбонилсульфида в течение четырех лет эксплуатации в реакторе Клауса линии очистки коксового газа ММК.

Установлены существенные расхождения в скорости и механизме дезактивации катализатора в реакциях конверсии сероводорода и карбонилсульфида.

Показано, что основными факторами, обуславливающими дезактивацию катализатора, являются отложение серы в порах катализатора и снижение поверхности вследствие их гидротермического старения.

Сделано предположение, что механизм дезактивации является общим для всех кислотно-основных катализаторов процесса Клауса.

Найденные расхождения в скоростях и механизме старения катализаторов Клауса необходимо учитывать при тестировании и оценке новых промышленных катализаторов.

Литература

1. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992.
2. Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Калинин П.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С. 23.
3. Kovalenko O.N., Kalinkin P.N., Babkin M.V., Avramov V.V. // Int. Sulphur 2005 Conf. Moscow. 23–26 October, 2005. Conference papers. London: CRU Publishing Ltd, 2005. P. 205.
4. Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Калинин П.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 30; 2009. № 3. С. 46.
5. Kovalenko O.N., Kalinkin P.N., Gogina L.V. // Int. Sulphur 2009 Conf., 8–11 November, Vancouver, 2009. Conference papers. London: CRU Publishing Ltd, 2009. P. 95.
6. Clark P.D., Dowling N.I., Huang M. et al. // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 235. P. 61.
7. Legendre O., Jaeger Ph. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 55. № 2. P. 501.
8. Платонов О.И., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 8. С. 1323.
9. Clark P.D., Dowling N.I., Huang M. // Applied Catalysis B: Environmental. 2001. Vol. 31. P. 107.

10. *Pearson M.J.* // Hydrocarbon Processing. 1978. Vol. 57. № 4. P. 99.
11. *Clark P.D., Dowling N.I., Huang M.* // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 343. P. 104.
12. *Касумов Ф.Б., Джафаров Э.М., Джафарова С.А. и др.* // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. Вып. 5. С. 1035.
13. *Krashennikov S.V., Morgun L.V., Shurupov S.V. et al.* // Sulphur 2006. №. 307. P. 46.
14. *Pearson M.J.* // Hydrocarbon processing. 1973. Vol. 52. P. 81.
15. *Piéplu A., Saur O., Lavalley J.-C. et al.* // Catal. Rev.-Sci. Eng., 1998. Vol. 40. № 4. P. 409.
16. *Зелионкайте В.И., Яницкий И.В., Залеските Ю.Т.* // Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и химическая технология. 1970. № 12. С. 101.
17. АС СССР № 333127 от 21.03.1972.
18. *Бусев А.И., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. С. 272.
19. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В.* // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 77.
20. *Bachelier J., Aboulayt A., Lavalley J.C. et al.* // Catalysis Today. 1993. Vol. 17. P. 55.
21. *Wang Y., Mohammed Saad A.B., Saur O. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 1998. Vol. 16. P. 279.
22. *Kijlstra W.S., Clark P.D., Dowling N.I., Huang M.* // Sulphur 2001. № 276. P. 71.

УДК 541.128

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ГЛИЦЕРИНА НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ

© 2010 г. **Ю.М. Михайлов**¹,
Л.М. Кустов², **В.В. Алешин**¹,
А.Л. Тарасов², **В.Н. Леонова**¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Введение

В последние годы в мире из-за истощения нефтяных запасов и возросшего внимания к охране окружающей среды возникла острая необходимость поиска возобновляемых видов топлива. Одним из возможных источников такого топлива могут стать растительные масла и животные жиры — триглицериды жирных кислот. Реакцией переэтерификации

с метанолом, катализируемой щелочами, триглицериды превращаются в метиловые эфиры — биодизельное топливо. В качестве побочного продукта образуется $C_3H_5(OH)_3$ — глицерин, причем, на каждые 9 кг биодизельного топлива образуется 1 кг глицерина. Производство биодизельного топлива в 2008 г. только в США достигло 2,3 млн т, следовательно было произведено около 200 тыс. т глицерина. Однако при производстве биодизельного топлива глицерин получают в виде 80 %-ного водного раствора, и доведение его качества до коммерческого требует больших энергозатрат [1], в связи с чем одним из актуальных способов переработки глицерина является его паровая конверсия с дальнейшим превращением синтез-газа в метанол и другие ценные продукты.

Михайлов Ю.М. — докт. хим. наук, член-кор. РАН.

Кустов Л.М. — докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: lmk@ioc.ac.ru.

Алешин В.В. — сотрудник Института проблем химической физики РАН.

Тарасов А.Л. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. E-mail: atarasov@ioc.ac.ru.

Леонова В.Н. — сотрудник Института проблем химической физики РАН.