



РОССИЯ, 109028, Москва, Земляной вал, 50А/8, стр. 4, Тел.: +7 (495) 916-65-01 Факс: +7 (495) 916-63-00 E-mail: info@giap-m.com http://www.alvigo.org

Профессиональная деятельность:

- Создание и проектирование технологий и аппаратуры для производства аммиака, водорода, метанола, азотной кислоты, азотных удобрений, капролоктама и других продуктов
- Полный набор инжиниринговых услуг:
  - обследование предприятий, составление планов реконструкций комплектация, изготовление и поставка оборудования

- разработка планов локализации аварийных ситуаций и деклараций безопасности, технологических регламентов, инструкций, рекомендаций для проектирования и их экспертиза

# 2012, (Catalysis & Industry), промышленности

m

Гал



# КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1/2012

# CATALYSIS IN INDUSTRY

#### Учредитель-издатель ЗАО «Калвис»

Соиздатели ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», ИК СО РАН, ОАО «ГИАП», ООО «Зюд-Хеми Алвиго Каталистс»

#### Редакционный совет

Председатель В.Д. Кальнер Главный редактор В.Н. Пармон Представители соиздателей В.С. Быстрова, В.Ф. Довганюк, С.А. Маковоз, А.И. Правдин Зам. председателя, шеф-редактор Р.В. Чеснокова Региональный представитель А.А. Ламберов

#### Редакционная коллегия

В.Е. Агабеков (Беларусь), А.В. Артемов, Р.А. Буянов, С.Д. Варфоломеев (зам. гл. редактора), С.С. Галибеев, Е.З. Голосман, А.И. Горбунов, Л.Г. Данилова, Л.М. Кустов, А.Л. Лапидус, В.В. Лунин, Д.Ю. Мурзин (Финляндия), Б.К. Нефедов (зам. гл. редактора), А.С. Носков (зам. гл. редактора), Л. Петров (Болгария), С.К. Раковски (Болгария), С.П. Сергеев, Э.М. Сульман (зам. гл. редактора), В.Ф. Третьяков, С.П. Черных (зам. гл. редактора), В.И. Чернышев, Б.Б. Чесноков (зам. гл. редактора)

Технический редактор О.И. Белова Выпускающий редактор А.С. Самарина Дизайн и верстка Е.А. Лёгкая

#### На обложке

Установка каталитического крекинга КТ-1.1 Омского НПЗ. Иллюстрация к статье В.П. Доронина с соавторами на стр. 27.

#### Вопросы подписки и рекламы: Тел.: (495) 913-80-94. E-mail: ctls@kalvis.ru

**Адрес редакции:** 119034, г. Москва, ул. Пречистенка, д. 37, стр. 2, ЗАО «Калвис», редакция «Катализ в промышленности». Тел./факс: (495) 913-80-94. E-mail: ctls@kalvis.ru; info@kalvis.ru. Адрес в Интернете: http://www.kalvis.ru

Журнал издается с 2001 г. Выходит 6 раз в год.

Журнал включен в Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации материалов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук; реферируется в РЖХ; включен в систему РИНЦ; переводится на английский язык и распространяется за рубежом. Перепечатка материалов журнала допускается только с письменного разрешения редакции.

Сдано в набор 15.12.2011. Подписано в печать 16.01.2012. Формат 60×88 1/8. Печ. листов 10. Уч.-изд. л. 9,7 Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс»

© 🖾 ЗАО «Калвис», 2001 г.

<sup>© «</sup>Катализ в промышленности/Catalysis in industry», ЗАО «Калвис», 2001 г.

<sup>© «</sup>Катализ в промышленности», ЗАО «Калвис», 2012 г.

#### КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г.

Жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида......7

В работе доказано, что *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) и его структурные аналоги являются катализаторами жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов, использование которых, без изменения технологии окисления ИПБ до гидропероксида, повышает производительность процесса получения фенола и ацетона. Квантово-химическим методом РМЗ подтверждена целесообразность их использования. Даны объяснения механизму реакции окисления изопропилбензола, этилбензола и циклогексилбензола до соответствующих гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Указано найденное соотношение констант скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ и углеводорода.

Ключевые слова: окисление, изопропилбензол, гидропероксид, катализатор, *N*-гидроксифталимид, механизм реакции окисления.

Маникандан Д., Мангаларайя Р.В., Анантакумар С., Сивакумар Т.

#### Синтез металлсодержащих монтмориллонитных катализаторов для реакций селективного дегидрирования ... 11

Показано, что межслойное пространство смектита («фуллерова земля») может служить наноразмерным реактором благодаря способности к быстрому набуханию и большой адсорбционной емкости. Таким образом, были получены наноразмерные частицы благородных металлов, исключая их агрегацию. С помощью разных методик были синтезированы платино- и рутенийсодержащие интеркалированные/импегнированные смектит/гекторит катализаторы. Исследовалась каталитическая активность в реакции гидрирования коричного альдегида в жидкой фазе. Анализируется конверсия и селективность при разных условиях реакции: меняются температура, давление водорода, растворители и время контакта. Исследования показали, что интеркалированные/импегнированные смектит/ гекторит катализаторы, содержащие драгметаллы, имеют высокую степень конверсии и селективность (60 и 79 %, соответственно). Сравнение образцов катализаторов между собой выявило, что интеркалированные катализаторы показывают большую конверсию и селективность, чем импегнированные.

Ключевые слова: платина, рутений, монтмориллонит, гекторит, селективное дегидрирование, коричный альдегид, жидкая фаза.

#### КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П.

Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций ......27

#### CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Koshel N.G., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Rumyantseva Yu.B., Plakhtinsky V.V., Koshel S.G.

The research proved that *N*-hydroxyphthalimid and its structural analogues are the catalysts for liquid phase oxidation of alkylaromatic hydrocarbons, use them without change of oxidation technology to isopropylbenzene hydroperoxide, will increase the productivity of the process of obtaining phenol and acetone. The quantum chemical method PM3 proved their practicability. The mechanism of oxidation reaction of isopropylbenzene, ethylbenzene and cyclohexylbenzene to relevant hydroperoxides in the presence of *N*-hydroxyphthalimid was justified. The correlation of the constants of speed of hydrogen atom abstraction from *N*-hydroxyphthalimid molecule and hydrogen molecule was determined.

**Keywords:** oxidation, isopropylbenzene, hydroperoxide, catalyst, *N*-hydroxyphthalimid, mechanism of oxidation reaction.

Manikandan D., Mangalaraja R.V., Ananthakumar S., Sivakumar T.

#### 

Interlamellar space of the smectite clay minerals have been found as an excellent nano phase reactor due to their easy swelling property and the adsorption capacity. In this work size quantized nano particles of catalytically active noble metals have been generated within the interlamellar space of the smectite type clay minerals. Platinum and ruthenium intercalated/impregnated montmorillonite and hectorite catalysts were synthesised and characterized by various instrumental techniques. Catalytic activity of the synthesised catalysts was evaluated towards hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase. The effect of various reaction parameters such as temperature, hydrogen pressure, solvents, and amount of catalyst and time on stream on conversion and selectivity were studied and the results are discussed. The studies revealed that noble metal intercalated/ impregnated clay catalysts were very effective in hydrogenation reactions as they showed significant conversion and selectivity. Comparison of catalytic activity made with the impregnated catalysts showed that the intercalated catalysts were better than impregnated catalysts in terms of conversion and selectivity.

**Keywords:** platinum, ruthenium, montmorillonite, hectorite, selective hydrogenation, cinnamaldehyde, liquid phase.

#### CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Doronin V.P., Lipin P.V., Sorokina T.P.

Influence of process conditions on product composition in the traditional and deep catalytic cracking ......27 С целью увеличения выхода легких олефинов С2-С4 по сравнению с традиционным каталитическим крекингом экспериментально изучено влияние температуры и соотношения катализатор: сырье на распределение основных продуктов каталитического крекинга нефтяного сырья на бицеолитном катализаторе и промышленном катализаторе ЛЮКС. Бицеолитный катализатор содержал цеолиты ультрастабильный Y и ZSM-5 в равном количестве, катализатор ЛЮКС – 18 % массовой доли цеолита Ү в НРЗЭ-форме. Результаты испытаний показали, что в интервале соотношений катализатор: сырье 5-7 и температур 540-560 °С при глубоком каталитическом крекинге гидроочищенного вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе выход олефинов С2-С4 достигает 32-36 мас.%, выход бензина составляет около 30 мас.%. В аналогичных условиях при крекинге на катализаторе серии ЛЮКС выходы легких олефинов и бензина составляют 12-16 и 37-45 мас.% соответственно. Изучено распределение целевых продуктов при глубоком каталитическом крекинге различных углеводородных фракций (вакуумный газойль, газовый конденсат, его фракции после отгона части, выкипающей до 216 °C, а также тяжелого остатка гидрокрекинга) на бицеолитном катализаторе. Показано, что фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга могут служить дополнительным источником углеводородного сырья при получении олефинов.

Ключевые слова: глубокий каталитический крекинг, цеолит, бицеолитный катализатор, олефины, соотношение катализатор:сырье.

#### Машковский И.С., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Катализаторы с благородными металлами на основе

#### 

С целью разработки эффективного катализатора для низкотемпературного гидрирования ароматических углеводородов приготовлена и изучена серия катализаторов, содержащих благородные металлы на носителе – сверхсшитом полистироле (ССП), обладающем развитой удельной поверхностью (> 1000 м<sup>2</sup>/г) и повышенной термической стабильностью. Проведено испытание Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе ССП, углеродных носителей и оксида алюминия в реакциях гидрирования простейших (бензол, толуол), разветвленного (н-бутилбензол) и полициклического (терфенил) ароматических соединений. Установлено, что в реакциях гидрирования ароматических углеводородов катализаторы на ССП по активности сопоставимы либо превосходят аналогичные по содержанию благородных металлов катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сибунита; катализаторы на ССП имеют более высокую селективность в отношении гидрирования бензола в смеси бензол-толуол. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО изучено электронное состояние металлов в Pt(Pd)/ССП катализаторах. При испытании катализаторов в гидрировании терфенила установлено, что Pt-содержащий катализатор на ССП может обратимо работать в циклах гидрирование-дегидрирование (терфенил-терциклогексан), что перспективно для использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода.

Ключевые слова: гидрирование, благородные металлы, ароматические углеводороды, сверхсшитый полистирол, ИК-спектроскопия. In order to increase the yield of  $C_2-C_4$  light olefins compared to conventional catalytic cracking we studied experimentally the effect of temperature and catalyst/feed ratio on the main products distribution of crude oil catalytic cracking on bizeolite catalyst and industrial catalyst LUX. Bizeolite catalyst contains ultrastable zeolite Y and ZSM-5 in equal amounts, the catalyst LUX – 18 % mass fraction of Y zeolite in HREE form. Test results showed that in the range of ratios catalyst/feed 5-7 and temperatures 540-560 °C with a deep catalytic cracking of the hydrotreated vacuum gasoil on bizeolite catalyst  $C_2-C_4$  olefin yield reaches 32–36 wt.%. The yield of gasoline is about 30 wt.%. Under similar conditions, the cracking catalyst in a series of suites overlook light olefins and gasoline are 12-16 and 37–45 wt.%, respectively. The distribution of final products in deep catalytic cracking of various hydrocarbon fractions (vacuum gasoil, gas condensate and its fractions after distillation of boiling up to 216 °C, as well as the heavy residue hydrocracking) to bizeolite catalyst. It is shown that the fraction of gas condensate and residue hydrocracking may be an additional source of hydrocarbons in the olefin production.

**Keywords:** deep catalytic cracking, zeolite, bizeolite catalyst, olefins, catalyst to oil ratio.

# Mashkovsky I.S., Tarasov A.L., Kustov L.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.

In order to develop an effective catalyst for the low-temperature hydrogenation of aromatic hydrocarbons the authors prepared and studied a series of catalysts containing precious metals on the support - hyper-cross-linked polystyrene, which has developed specific surface area (>  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and high thermal stability. There are tests of Pt-and Pd-containing catalysts based on hyper-cross-linked polystyrene, carbon and alumina supports in hydrogenation reactions of simple (benzene, toluene), branched (n-butylbenzene) and polycyclic (terphenyl) aromatic compounds. Found that in reactions of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on the activity of hypercross-linked polystyrene catalysts are comparable or higher than the activity of catalysts with noble metal catalysts based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sibunit; the hyper-cross-linked polystyrene catalysts have higher selectivity for the hydrogenation of benzene in a mixture of benzene and toluene. By IR spectroscopy of adsorbed CO the electronic state of metals was studied in the Pt (Pd)/hyper-cross-linked polystyrene catalysts. When the catalysts testing in hydrogenation of terphenyl it was found that the Pt-containing catalyst at hyper-crosslinked polystyrene can reversibly work in cycles of hydrogenationdehydrogenation (terphenyl - tercyclohexane), what is promising for the use such catalytic systems for the creation of composite materials for hydrogen storage.

**Keywords:** hydrogenation, noble metals, aromatic hydrocarbons, hyper-cross-linked polystyrene, infrared spectroscopy.

#### ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Разработка методики увеличения ресурса работы ката-

лизатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора ....40

Продлить срок службы промышленного катализатора возможно за счет улучшения технологических условий его эксплуатации. Это позволит максимально устранить факторы дезактивации катализатора. Особенностью процесса каталитического дегидрирования углеводородов является нестационарность, обусловленная дезактивацией катализаторов. В статье приводятся результаты моделирования промышленного каталитического процесса дегидрирования высших парафинов С9-С14 - ключевой стадии в производстве линейных алкилбензолов. Поэтапно описаны: 1) термодинамический анализ протекающих реакций методами квантовой химии, 2) оценка параметров кинетической модели решением обратной кинетической задачи, 3) выбор уравнения дезактивации катализатора коксом, 4) разработка методики увеличения ресурса катализатора дегидрирования с использованием нестационарной модели на основе количественного учета добавляемой в реактор воды в интервале 470-490 °C. Предложенная на основе этих моделей технологическая система дегидрирования высших алканов позволяет проводить расчет по прогнозу работы реактора при различных режимах подачи воды. Показано, что при подаче воды увеличивающимися порциями ресурс работы катализатора увеличивается в среднем на 20-30 %.

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, высшие алканы, математическое моделирование, ресурсоэффективность, методы квантовой химии, обратная кинетическая задача, дезактивация.

#### КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бучнева О., Россети И., Крюков А. Перовскитные катализаторы для каталитического беспламенного сжигания метана ......51

Модифицированные LaCoO<sub>3</sub> и LaMnO<sub>3</sub> катализаторы исследованы в реакции низкотемпературного беспламенного сжигания метана. Приготовлена серия образцов по общей формуле La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub>, где A = Ce, Sr, Ag; Me = Mn, Co, x = 0, 0.1, 0.2. Образцы исследовались как в чистом виде, так и с добавлением благородных металлов (Pt, Pd и Ag). Катализаторы были синтезированы методом пламенного пиролиза, благодаря чему значительно увеличились площадь поверхности и тепловое сопротивление по сравнению с образцами, приготовленными традиционными золь-гель методом. Образцы исследовались методами дифракционно-рентгеновским, БЭТ и TPR. Каталитическую активность в реакции беспламенного сжигания метана исследовали с помощью лабораторной установки, оснащенной квадрупольным масс-спектрометром. Кроме того была протестирована устойчивость каждого образца к отравлению серой с помощью тетрагидротиофена в качестве отравляющего агента. В большинстве случаев модифицирование перовскитов привело к увеличению активности, которая оказалась даже выше, чем в случае замещения серебра. Все приготовленные пламенным пиролизом образцы катализаторов продемонстрировали полное превращение метана при температуре ниже 600 °C, с единственными обнаруженными продуктами – CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Sr-замещение и добавление благородных

#### ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Romanovsky R.V., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. Development of a technique to increase the service life of the higher paraffin dehydrogenation catalyst on the basis of non-stationary kinetic model of reactor .......40

Extending the life of the industrial catalyst is possible by improving the technological conditions of its operation. This will help eliminate possible factors deactivation of the catalyst. Feature of the process of catalytic dehydrogenation of hydrocarbons is unsteady due to the deactivation of the catalysts. The article presents the results of the simulation of industrial process catalytic dehydrogenation of higher alkanes  $C_9 - C_{14} - a$  key stage in the production of linear alkyl benzene. Described in stages: 1) thermodynamic analysis of the reactions by quantum chemistry methods, 2) estimation of parameters of the kinetic model solution of the inverse kinetic problem, 3) the choice of catalyst deactivation by coke of the equation, 4) development of methods to increase the resources of the dehydrogenation catalyst with time-dependent model based on quantitative records added to the water reactor in the range 470–490 °C. Proposed on the basis of these models, technological system of higher alkanes dehydrogenation allows calculation of the forecast of the reactor under different conditions of water supply. It is shown that when water resource is increasing portions of the catalyst is increased by an average of 20-30 %.

**Keywords:** catalyst, dehydrogenation, higher alkanes, mathematical modeling, resource efficiency, the methods of quantum chemistry, the inverse kinetic problem, decontaminated.

#### CATALYSIS AND ENVIRONMENT PROTECTION

Buchneva O., Rossetti I., Kryukov A.

Modified LaCoO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub> were investigated as catalysts for low temperature flameless combustion of methane. Modifications were carried out by the substitution part of La for Sr<sup>+2</sup> and Ce<sup>+4</sup>, by the addition of 0,5 % of Pt or Pd and by the substitution with Aq, which have limited solubility in the perovskite structure and may exist as intraframework Ag<sup>+</sup> and extraframework metallic silver. Catalysts were synthesized by flame pyrolysis, which lead to a significant increase of both surface area and thermal resistance in comparison with the catalysts prepared by traditional sol-gel method. Samples were mainly characterized by XRD, BET and TPR techniques. Catalytic activity for the flameless combustion of methane was investigated by means of bench scale continuous apparatus, equipped with a quadrupolar mass spectrometer. In addition the resistance of every catalysts against sulphur poisoning was tested by using tetrahydrothiophene (THT) as poisoning agent. In most cases modification of perovskites led to an activity improvement, which was much more evident in the case of silver substitution. All the FP-prepared catalysts showed full methane conversion below 600 °C, with  $CO_2$  and  $H_2O$  as the sole detected products. Sr-substitution and addition of noble metals increased resistance to sulphur poisoning, while silver was not effective from this point of view, its main advantage being a substantial increase of металлов увеличили устойчивость к отравлению серой, тогда как серебро для этого не эффективно. Его главное преимущество – это значительное повышение начальной активности, что приводит к удовлетворительной работе катализатора даже после отравления.

**Ключевые слова:** метан, каталитическое сжигание, отравление серой, перовскитоподобные катализаторы.

Шаркина В.И., Серегина Л.К., Щанкина В.Г., Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н.

Очистка водометанольной фракции от метанола на промышленном катализаторе HTK-4......61

В работе приведена схема и описание установки для испытания катализаторов в очистке водометанольной фракции (содержание метанола 4,9–5,1 мас.%). Показано, что конструктивные особенности реактора позволяют проводить испытания на фракции и целых таблетках диаметром 4,5–5,0 мм, высотой 4,0–5,0 мм. Получены результаты испытаний промышленного катализатора НТК-4 в процессе очистки водометанольной фракции от метанола на фракции (1,0–1,6 мм) и целых таблетках при объемной скорости 1250 ч<sup>-1</sup> (по парогазовой смеси), температурах 200, 250, 300 °С и 8-часовом испытании. Показано, что катализатор НТК-4 проявляет высокую каталитическую активность на фракции и на таблетках при 250 и 300 °С. Степень очистки при 250 °С на фракции 0,990 и на таблетках 0,988 при исходном содержании метанола 5,1 мас.% в водометанольной фракции.

Ключевые слова: водометанольная фракция, очистка от метанола, программа Z-lab, хроматограф, Сu-содержащий катализатор.

#### ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Астракова Т.В.

Усовершенствование пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей ..........64

В статье показана возможность усовершенствования пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей (АУ) путем модифицирования є-капролактамом (КЛ). Использование є-капролактама (продукта многотоннажного органического синтеза) в качестве модифицирующего вещества позволяет направленно регулировать удельную поверхность и объем мезопор АУ, а условия модифицирования изменяют химический состав поверхности углеродных адсорбентов и, как следствие, их адсорбционные свойства. Процесс модифицирования проводился в три этапа. Первый: адсорбция КЛ из водного раствора и прогревание при температуре 300 °С в присутствии кислорода воздуха. Второй: карбонизация в токе аргона при температуре 900 °С, и третий: парогазовая активация полученных адсорбентов при температуре 900°С. После каждого этапа определялись параметры пористой структуры по адсорбции N<sub>2</sub> и адсорбционные характеристики по отношению к бензолу, йоду, водным растворам є-капролактама и сульфата меди (CuSO<sub>4</sub>). При модифицировании карбонизованных образцов с первоначальным содержанием є-капролактама 2 % наблюдается увеличение мезопор на 100 % объема по сравнению с исходным промышленным активным углем АГ-ОВ-1. В зависимости от этапа модифицирования возрастает адсорбция: бензола на 50 %, адсорбция йода из водного раствора на 20 %, адсорбция ε-капролактама из водных растворов более чем на 30 %, ионов меди (II) более чем на 70 % по сравнению с адсорбцией этих веществ на исходном угле АГ-ОВ-1. Способ полуthe initial activity, which lead to satisfactory performance even after poisoning.

**Keywords:** methane, catalytic combustion, sulphur poisoning, pervovskite-like catalysts.

Sharkina V.I., Seregina L.K., Schankina V.G., Falkevich G.S., Rostanin N.N. Cleaning the water-methanol fraction from methanol on the industrial catalyst NTK-4......61

There are scheme and description of the apparatus for catalyst testing in cleaning of water-methanol fraction (methanol content 4,9– 5,1 wt.%). It is shown that reactor design features allow to test fine fractions and whole tablets with a diameter of 4,5–5,0 mm, 4,0– 5,0 mm in height. They obtained the test results of the industrial catalyst NTK-4 in the process of cleaning water-methanol fraction on fine catalyst fraction (1,0–1,6 mm) and whole tablets at a volume rate of 1250 h<sup>-1</sup> (gas mixture), temperatures of 200, 250, 300 °C and 8-hour test. It is shown that the catalyst NTK-4 performs high activity on fine fractions and the tablets at 250 and 300 °C. The degree of purification at 250 °C on the fraction is 0,990 and 0,988 on the tablets with initial content of methanol, 5,1 wt.% in watermethanol fraction.

**Keywords:** water-methanol fraction, removal of methanol, the program Z-lab, chromatography, Cu-containing catalyst.

#### DOMESTIC CATALYSTS

Astrakova T.V.

#### 

The article shows the possibility of improving the porous structure and adsorption properties of commercial activated carbons by  $\varepsilon$ -caprolactam modifying. The use of  $\epsilon\text{-caprolactam}$  (the product of large-tonnage organic synthesis) as modifying agents can regulate directionally specific surface area and mesopore volume of activated carbons, and the conditions of modification change the chemical composition of the surface of carbon adsorbents and, consequently, their adsorption properties. The process of modifying was conducted in three phases. First: the adsorption of  $\varepsilon$ -caprolactam from an aqueous solution and heating at 300 °C in the presence of atmospheric oxygen. Second, the carbonization in argon at 900 °C, and three: gas-vapor activation of adsorbents obtained at 900 °C. After each stage, the parameters of porous structure on the adsorption of N<sub>2</sub> and adsorption characteristics in relation to benzene, iodine, aqueous solutions of  $\varepsilon$ -caprolactam and copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>). During the modification of carbonized samples with an initial  $\varepsilon$ -caprolactam content of 2 %, there is increase in mesopore volume up to 100 % compared to the original industrial activated carbon AG-OV-1. Depending on the stage of modification increases the adsorption: benzene at 50 %, the adsorption of iodine from aqueous solution at 20 %,  $\varepsilon$ -caprolactam adsorption from aqueous solutions by more than 30 % of the copper ions (II) more than 70 %, compared with the adsorption these substances in the original coal AG-OV-1. A method of producing these modified adsorbents has no analogues abroad, is patented and can be used in the industry. The initial is possible

#### Содержание

чения указанных модифицированных адсорбентов не имеет аналогов за рубежом, запатентован и может использоваться в промышленности. В качестве исходных возможно использование недорогих промышленных углей. Могут быть получены углеродные адсорбенты с заданными структурными и адсорбционными свойствами.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, модифицирование, ε-капролактам, пористая структура, адсорбция.

Выявление роли СВЧ-излучения в синтезе пористого Al/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителя, используемого в катализаторах, является принципиально новым направлением исследования процессов, стимулированных в поле СВЧ. В работе представлены результаты синтеза пористого Al/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-носителя, активно поглощающего электромагнитное излучение СВЧ-диапазона. Предполагается дальнейшее его использование для получения катализаторов гетерогенно-каталитических реакций, стимулируемых энергией СВЧ-поля. Показана возможность интенсивного поглощения микроволнового излучения с частотой 2450 МГц образцами, полученными при гидротермальной обработке промышленных порошков алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим спеканием в поле СВЧ. Средняя температура нагрева массы образцов Al/ү-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-носителя, достигаемая при воздействии СВЧ-излучения различной интенсивности, сопоставима с температурой, необходимой для протекания гетерогенно-каталитических реакций в газовой фазе, в условиях традиционного нагрева катализаторной шихты. Установлено, что гидротермальная обработка порошков алюминия в присутствии заранее приготовленной его гидроокиси нужна только для химического связывания кристаллитов алюминия с окружающей их оксидной оболочкой. Свойства же носителя поглощать энергию СВЧ определяются сочетанием металлической и оксидной фазы.

Ключевые слова: СВЧ-энергия, пористый носитель, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гидротермальная обработка, бемит, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

#### ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

#### Панов Г.И.

Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (3-7 октября 2011 г., Москва) ......75

Чеснокова Р.В.

 to use a budget industrial activated carbons. Can be obtained carbon adsorbents with given structural and adsorption properties.

**Keywords:** carbon adsorbents, modification,  $\epsilon$ -caprolactam, pore structure, adsorption.

Identifying the role of microwave radiation in the synthesis of porous  $Al/\gamma$ - $Al_2O_3$  support used in catalysts, is a fundamentally new direction of research processes, stimulated by a microwave field. This paper presents the results of the synthesis of porous  $Al/\gamma - Al_2O_3$  support actively absorbing electromagnetic radiation of the microwave range. Expected to further its use of catalysts for heterogeneous catalytic reactions, stimulated by the energy of the microwave field. The possibility of strong absorption of microwave radiation with a frequency of 2450 MHz samples obtained by hydrothermal treatment of industrial aluminum powders in the presence of the hydrogel of aluminum hydroxide, followed by sintering in the microwave. The average temperature of the sample mass  $Al/\gamma$ - $Al_2O_3$  support, achieved under the influence of microwave radiation of varying intensity, comparable to the temperature required for the occurrence of heterogeneous catalytic reactions in the gas phase, in traditional heating the catalyst mixture. It is established that the hydrothermal treatment of aluminum powders in the presence of pre-cooked the hydroxide is only needed for the chemical bonding of aluminum crystallites with the surrounding oxide shell. The properties of the carrier to absorb microwave energy determined by a combination of metal and oxide phases.

**Keywords:** microwave power, porous media,  $Al/Al_2O_3$ , hydrothermal treatment, boehmite,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ · $nH_2O$ .

#### INFORMATION

Panov G.I. Russian Congress on Catalysis «ROSKATALIZ» (3–7 October 2011, Moscow)	75
Chesnokova R.V.	
Round Table «10 years in science and industry» of the «Catalysis in Industry» Journal	78

#### УДК 66.01.11;66.094.35

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

#### © 2012 г.Г.Н.Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, В.В. Плахтинский, С.Г. Кошель

Ярославский государственный технический университет

Окислительные превращения алкилароматических углеводородов являются основой перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений алкилфенолов, алифатических кетонов, которые широко используются в синтезе полимерных материалов, обладающих ценными свойствами.

Подробно изучены и широко реализованы в промышленности «кумольный» метод получения фенола и ацетона [1] и совместный синтез стирола и оксида пропилена (Халкон-процесс) [2]. Основной стадией этих процессов является жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола (ЭБ) до соответствующих гидропероксидов. Экономика всего процесса напрямую зависит от степени эффективности стадии. В этой связи актуальным является создание условий для процесса окисления, которые позволят увеличить конверсию исходных углеводородов до гидропероксидов (в том числе с использованием эффективных катализаторов) при сохранении высокой селективности их образования без изменения в технологии.

Изучая кинетические закономерности жидко-

Смирнова Е.В. – инженер ЗАО «НПК ЯрЛИ»

Курганова Е.А. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же кафедры Румянцева Ю.Б. – аспирант той же кафедры

Кошель С.Г. – д-р хим. наук, зав. кафедрой общей химической технологии и электрохимического производства того же университета. Тел.: (4852) 44-08-10 фазного окисления ИПБ, установили, что при использовании 2—3 % массового содержания *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ)



в 2 раза повышается скорость окисления углеводорода по сравнению со стандартными условиями процесса. При температуре 120-130 °C за 2-3 ч реакции конверсия изопропилбензола составляет 40-50 % (селективность образования гидропероксида при этом 90-95 % [3]. За счет повышения скорости реакции и конверсии углеводорода при сохранении высокой селективности образования гидропероксида решается проблема интенсификации окисления ИПБ с использованием *N*-гидроксифталимида, что, учитывая масштабы производства фенола, может существенно улучшить экономические показатели процесса.

Для подтверждения целесообразности использования N-ГФИ и его структурных аналогов в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления ИПБ, квантово-химическим методом РМЗ (неограниченный метод Хартри-Фока для открытых оболочек) рассчитали индекс реакционной способности — разность между энергиями однократно-занятой молекулярной орбитали ( $|\Delta E_{\text{озмо}}|$ ) радикала субстрата — ИПБ и  $|\Delta E_{\text{озмо}}|$  радикала азотсодержащего соединения (AC).

Японские ученые рекомендуют выбирать каталитические системы, в которых разность энергетических уровней ОЗМО составляет от 0 до 10 эВ,

Кошель Г.Н. – д-р хим. наук, проф. кафедры общей и физической химии. Тел.: (4852) 44-13-69. E-mail: koshelgn@ystu.ru

Плахтинский В.В. – д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии того же университета

предпочтительнее от 0 до 4 эВ [4]. Это позволит еще до начала эксперимента оценить пригодность катализатора и скорость процесса, создавая предпосылки для дальнейших технологических исследований. Из табл. 1 заключаем, что значения  $|\Delta E_{\text{озмо}}|$  находятся в пределе 1—1,5 эВ; следовательно, *N*-ГФИ и его структурные аналоги можно использовать в процессах жидкофазного окисления изопропилбензола.

Известно, что *N*-ГФИ ускоряет процесс окисления алканов, алкилбензолов, спиртов, эфиров, ацеталей, продуктами которых являются кислородсодержащие соединения (например, кетоны, карбоновые и дикарбоновые кислоты) [5]. Предполагается, что в данных окислительных процессах из молекулы *N*-ГФИ при взаимодействии с радикалом инициатора или с пероксидным радикалом окисляющего вещества образуется *N*-оксифталимидный радикал (N-ОФИР), способный селективно отрывать атом водорода от С-Н-связи алкиларенов с образованием соответствующих алкилареновых радикалов. Данный С-центрированный алкилареновый радикал в присутствии кислорода превращается в пероксидный радикал, который в свою очередь взаимодействует с *N*-ГФИ, образуя *N*-ОФИР и гидропероксид. Окисление, согласно каталитическому циклу, ведет к появлению соответствующих пероксидов:



Для осуществления этого цикла необходимо, чтобы в системе происходили реакции инициирования цепей. Обычно такие процессы проходят с использованием инициаторов или сокатализаторов, вызывающих образование свободных радикалов по реакции разложения образующихся пероксидов или гидропероксидов.

В тоже время, как следует из полученных нами экспериментальных данных, при отсутствии инициаторов или сокатализаторов *N*-ГФИ способен сам активировать процесс окисления, поэтому важно установить его роль на данной стадии.

В условиях непрерывного процесса окисления помимо непрореагировавшего изопропилбензола в рецикл следует направлять и катализатор. Как было установлено ранее [3], при повторном использовании выделенного из продуктов окисления *N*-ГФИ основные характеристики процесса практически не изменяются. Незначительное снижение массового содержания ГП ИПБ в продуктах окисления с 37,2 до 35,0 %, по-видимому, связано с тем, что *N*-ГФИ повторно использовался без дополнительной очистки. Возможность такого повторного использования в процессе окисления ИПБ свидетельствует о каталитической природе *N*-ГФИ. Чтобы еще раз подтвердить это положение, на установке проточно-замкнутого типа была проведена серия экспериментов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) и



**Рис. 1.** Влияние концентрации кислорода на окисление изопропилбензола

Окислитель: воздух (а), кислород (б) 1 – АИБН; 2 – *N*-ГФИ; 3 – АИБН и *N*-ГФИ

Таблица 1
Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали ( ΔЕ <sub>озмо</sub>  ) в зависимост
от структурных аналогов <i>N</i> -ГФИ для реакции окисления изопропилбензола

Заместитель в ароматическом ядре <i>N</i> -ГФИ, У	Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали радикала азотсодержащего соединения, <i>Е</i> <sub>озмо</sub> (АС), эВ	Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали радикала субстрата, Е <sub>озмо</sub> (R <sup>°</sup> ), эВ	Разность между энергиями однократно-занятой молекулярной орбитали субстрата и радикала азотсодержащего соединения,  ΔЕ <sub>озмо</sub>  , эВ
4–CH <sub>3</sub>	-9,69		1,27
3–CH <sub>3</sub>	-9,70		1,28
Н	-9,73	-8,42	1,32
4–Br	-9,80		1,43
4–Cl	-9,85		1,38

Таблица 2 Зависимость скорости окисления изопропилбензола от давления кислорода

Инициатор	Содержание ГП ИПБ в продуктах окисления, мас.%		Скорость окисления	ИПБ, моль/(л <sup>.</sup> с)·10 <sup>4</sup>
	128 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.	128 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.
АИБН	6,4	10,5	1,0	1,7
<i>N</i> -ГФИ	15,0	26,5	1,1	4,2
АИБН + №-ГФИ	16,8	27,7	2,7	4,4

*N*-ГФИ при различном давлении кислорода (см. рис. 1; табл. 2).

Условия проведения экспериментов: температура 120 °С, массовое содержание АИБН, *N*-ГФИ 2,7 %, время реакции 1 ч.

Полученные результаты показали, что скорость окисления ИПБ, инициированного АИБН, в отсутствие *N*-ГФИ возрастает в 1,6 раза при изменении парциального давления кислорода от 128 (воздух) до 760 мм рт. ст. (чистый кислород). В то же время, при добавлении в систему *N*-ГФИ, скорость окисления возрастает в 3,7 раза.

Эти данные позволяют предположить, что кислород принимает участие в стадии зарождения цепи. Таким образом, в отсутствие инициатора из *N*-ГФИ может образовываться *N*-ОФИР по реакции:



Все изложенное позволяет считать, что *N*-ГФИ является катализатором и процесс окисления ал-

килароматических углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида можно описать следующим образом [8]:

$$I \to I' \to \dot{R}, \qquad (1)$$

$$\mathbf{R}' + \mathbf{O}_2 \to \mathbf{RO'}_2,$$
 (2)

$$\operatorname{RO'}_2 + \operatorname{RH} \xrightarrow{k_2} \operatorname{R'} + \operatorname{ROOH},$$
 (3)

$$2 \operatorname{RO}_{2}^{\prime} \xrightarrow{\kappa_{6}}$$
продукты, (4)

$$\operatorname{RO}_{2}^{\cdot} + N \cdot \Gamma \Phi \mathcal{U} \xrightarrow{k_{f}} \operatorname{ROOH} + N \cdot O \Phi \mathcal{U} \mathcal{P},$$
 (5)

$$N-O\Phi UP + RH \to R' + N-\Gamma \Phi U.$$
(6)

Он протекает по классическому радикальноцепному механизму жидкофазного окисления углеводородов (1—4) и механизму с участием *N*-ГФИ (5, 6). В соответствии с этим алкиларенпероксирадикал (RO<sup>•</sup><sub>2</sub>) вступает во взаимодействие с *N*-ГФИ, образуя *N*-оксифталимидный радикал (*N*-ОФИР), который в дальнейшем и ведет процесс окисления. Следовательно, суммарная скорость этого процесса представлена двумя составляющими:

$$W = k_2 [RH] \sqrt{\frac{W_i}{k_6}} + k_f [N - \Gamma \Phi H] \sqrt{\frac{W_i}{k_6}}, \qquad (7)$$

$$W = W_{\rm o} + k_f [N - \Gamma \Phi M] \sqrt{\frac{W_i}{k_6}},\tag{8}$$

где  $W_0$  — скорость окисления без *N*-ГФИ (только с инициатором); *W* — общая скорость процесса окисления;  $W_i$  — скорость инициирования для АИБН;  $k_f$  — константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ;  $k_6$  — константа скорости обрыва цепи.

Величину  $k_f$  для изопропилбензола определили экспериментально. Для этого было изучено влияние концентрации *N*-ГФИ на скорость окисления ИПБ. Исследования проводились при температуре 70 °С в присутствии инициатора АИБН с концентрацией 0,123 моль/л, концентрация *N*-ГФИ изменялась в диапазоне 0—0,17 моль/л. Верхний предел исследуемой концентрации *N*-ГФИ связан с ограниченной его растворимостью в углеводородах. Аналогичные исследования проводили для этилбензола и циклогексилбензола (ЦГБ).

Согласно уравнению (8) предполагаемого механизма,  $k_f$  может быть определена по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах  $W_0 =$  $= f(C_{N-\Gamma\Phi H})$  (рис. 2). Полученные значения  $k_f$  представлены в табл. 3. Соотношение констант  $k_f/k_2$ показывает, насколько быстрее протекает реакция продолжения цепи пероксирадикала с *N*-ГФИ, чем реакция с углеводородом. Для ИПБ константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ и углеводорода разли-



**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления изопропилбензола, циклогексилбензола и этилбензола от концентрации *N*-гидроксифталимида

Экспериментальные условия: температура 70 °C; концентрация АИБН 0,123 моль/л; углеводород: ЭБ (1), ЦГБ (2), ИПБ (3)

чается в 19 раз, для ЦГБ в 16,7 и для ЭБ в 15,9 раза.

Таким образом, из анализа полученных данных следует, что реакции *N*-ГФИ с пероксирадикалом и органического субстрата с *N*-оксифталимидным радикалом (*N*-ОФИР) приводят к необрываемому продолжению цепи. Соотношение констант  $k_f/k_2$  объясняет причину резкого увеличения скорости окисления углеводородов в присутствии *N*-ГФИ по сравнению со скоростью реакции с инициатором. Этому утверждению не противоречат данные по окислению тетралина, представленные И.А. Опейдой с сотрудниками [9]. В работе автор приводит экспериментальные данные окисления тетралина и указывает, что соотношение констант  $k_f/k_2$  равно 10, а скорость окисления углеводорода в системе

Таблиц	a 3
--------	-----

# Константы элементарных стадий окисления изопропилбензола, циклогексилбензола и этилбензола в присутствии АИБН и *N*-ГФИ

Название углеводорода	Соотношение констант $k_2/k_6^{0,5} \cdot 10^3,$ л/(моль•с) <sup>0,5</sup>	Константа скорости роста цепи k <sub>2</sub> , л/(моль•с)	Константа скорости обрыва цепи <i>k<sub>6</sub></i> ·10 <sup>-5</sup> , л/(моль·с)	Константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы <i>N</i> -ГФИ <i>k<sub>f</sub></i> л/(моль.с)	Соотношение констант k <sub>f</sub> /k <sub>2</sub>
ИПБ	8,15	1,26 [6]	0,24	23,93	18,99
ЦГБ	1,63	2,00 [7]	15,06	33,41	16,71
ЭБ	0,9	4,01 [6]	198,52	63,63	15,87
Примечание	е. Температура 70	°C.			

*N*-ГФИ–АИБН возрастает в 1,5 раза по сравнению с использованием одного АИБН.

#### Заключение

Доказана целесообразность использования *N*-гидроксифталимида и его структурных аналогов в качестве катализаторов в процессах жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. Обоснована возможность интенсификации процесса окисления ИПБ до гидропероксида с участием этих катализаторов без изменения технологии процесса, что позволит снизить себестоимость получения фенола и ацетона. Установлена возможность повторного использования *N*-ГФИ и его способность самостоятельно активировать процесс окисления без участия инициаторов и сокатализаторов.

Рассмотрен механизм реакции окисления алкилароматических углеводородов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Найдено соотношение констант скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ и углеводорода ( $k_f/k_2$ ), показывающее, насколько быстрее протекает реакция продолжения цепи пероксирадикала с *N*-ГФИ, чем реакция с углеводородом.

#### Литература

- 1. *Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А. //* Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 52.
- 2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
- 3. *Кошель Г.Н., Смирнова Е.В.* // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26.
- Пат. 2186767 РФ, МПК<sup>7</sup> С07С409/10, С07С409/08. Способ получения гидропероксидов / Мацуи Сигеказу, Курода Хироси. 1998.
- 5. Ishii Y., Sakaguchi S. // Adv. Synth. Calal. 2001. V. 143. P. 395.
- Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций: Справочник / Е.Т. Денисов. М.: Наука, 1978. С. 712.
- Кошель Г.Н. Исследования в области окислительных превращений циклических углеводородов и ряд синтезов на этой основе: Дис ... д-ра хим. наук. Ярославль, 1975.
- Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V. // J. Org. Chem. 2002. V. 5. P. 1747.
- 9. Опейда И.А., Компанец М.А., Кущ О.В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 409.

#### UDK 544.47; 547.571

© 2012 г. D. Manikandan<sup>1,3</sup>, R.V. Mangalaraja<sup>1</sup>, S. Ananthakumar<sup>2</sup>, T. Sivakumar<sup>3</sup>

### SYNTHESIS OF METAL INTERCALATED CLAY CATALYSTS FOR SELECTIVE HYDROGENATION REACTIONS

<sup>1</sup> Advanced Ceramics and Nanotechnology Laboratory, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Concepcion, Concepcion, Chile

<sup>2</sup> Materials and Minerals Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (NIIST), CSIR, Trivandrum, India

<sup>3</sup> Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, A.C. College of Technology, Anna University, Chennai – 600 025, India

#### 1. Introduction

Environmentally safe functional catalyst for organic reactions is an emerging field of «green chemistry». The nanotechnology guided design and synthesis of novel catalysts show enhanced performance in their catalytic activity or selectivity. Chemical industries engaged in synthetic organics especially design and synthesis of drug intermediates, natural products, bioethanol and oil extraction seriously looking for new molecular/catalyst materials. Many nano catalysts show regenerative quality by thermal or chemical treatments for repeated use and it reduces the cost of the chemical synthesis. Economically, the nanostructured catalysts have societal benefits in their energy efficiency as well as by cutting the hazardous gaseous-emissions and minimizing the industrial water pollution [1]. Metal nano catalysts exhibit large surface areas have been found applications in wide range of chemical reactions including hydrogenation, hydrosilylation, hydrogenolysis, Heck-type coupling, oxidation reactions etc [2-5]. Zeolite type porous materials with pore size of subnanometers and clay minerals intercalated with transition metal ions having high surface area have been employed as catalysts very successfully even today for many industrial chemicals [6–9]. Swelling nature and ion exchange property of the clays are the important advantages in clay catalysts where one can exchange bulky organic cations easily during synthesis.

Supported noble metal catalysts with particle size down to a few nanometers are recommended in today's chemical processes. Importantly, deliberate tailoring of particle size, shape and surface could lead to improved or new catalytic properties. The generation of metal particles of nanometer size in the interlamellar space of the clay minerals was found to be a favorable technique for synthesizing well dispersed and stable metal catalysts. The use of such catalysts in selective hydrogenation reactions overcomes the disadvantages like poor metal reduction, less selectivity, side reactions like condensation and cyclisation met with the conventional porous and supported catalysts.

Heterogeneous catalysts used in hydrogenation reactions contain usually an active metal species supported on a carrier. The metal is able to adsorb hydrogen thus making hydrogenation reaction possible. The carrier is able to

Manikandan Dhanagopal – Ph.D., Post Doctorate Researcher, Advanced Ceramics and Nanotechnology Laboratory, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Concepcion, Concepcion, Chile. Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, A.C. College of Technology, Anna University, Chennai – 600 025, India. Phone: 0056-41-2203664. E-mail: dmani\_cat@yahoo.co.in

Mangalaraja Ramalinga Viswanathan – Ph.D., Associate Professor, Advanced Ceramics and Nanotechnology Laboratory, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Concepcion, Concepcion, Chile. Phone: 0056-41-2207389. E-mail: mangal@udec.cl

Ananthakumar Solaiappan – Ph.D., Scientist, Materials and Minerals Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (NIIST), CSIR, Trivandrum, India. Phone: 0091-471-2515289. E-mail: ananth777kumar@yahoo.com

Sivakumar Thiripuranthagan – Ph.D., Assistant Professor, Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, A.C. College of Technology, Anna University, Chennai – 600 025, India. Phone: 0091-44-944159636. E-mail: sivakumar@annauniv.edu disperse the metal to smaller particles as compared to bulk metal enhancing the specific metal surface area. Additionally, smaller metal particles partially behave as non-metals, e.g. have higher electron densities, leading to higher hydrogenation rates compared to larger particles [10]. In addition to the electronic effects which vary from metals to metals, geometric dimensions of the metal particles also influence the kinetics of the hydrogenation reaction and selectivity if the size of the reacting molecule is close to the size of metal crystallites [11]. Activity and selectivity depend not only on the metal type and dispersion but also on the support. Secondly the electronic properties of the active metal can be modified by a promoter which in turn modifies the catalytic activity. In the preparation of supported catalyst, a high degree of dispersion of metal particles is important for maximizing the contact area of the catalyst with the reactant. It also minimizes the fraction of catalyst that is buried within the large particles which are unable to participate directly in the catalysed reaction. The mass transport in both reactants and reaction products is also increased when size of the catalyst particles are reduced to nanometer [12].

The main task of the support material is to carry the metal catalyst more homogeneously throughout the material. Supports can have different properties, like surface area ranging from 10 to  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  or even higher, pore volumes, pore diameter, surface acidities, electronic and geometric properties. Mostly, all conventional support materials are either acidic or basic oxides or different types of carbons. The mostly used support materials in chemoselective hydrogenation reactions are the bifunctional catalysts, exhibiting both acidic sites and an active metal, like metal containing zeolites [13–16] and mesoporous materials [15, 17–19], or metal impregnated/intercalated clays [20–23].

In general, it can be stated that oxide supports can provide stronger interactions with the main metal than carbon materials but the complete reduction of the metal is more difficult on the oxide compared to carbon [24]. Monometallic catalysts supported on  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ have produced very often saturated aldehydes as the main products in chemoselective hydrogenation of unsaturated aldehydes [25—27]. Acidic oxides are found to promote side reactions, for instance alumina favours cyclisation of cintronellal in citral hydrogenation [28] and formation of condensation products from furfural [29]. Basic supports can exhibit electron rich properties towards the active metal [30].

Traditionally approaches such as co-precipitation, deposition-precipitation, ion- exchange, impregnation, successive reduction and calcination etc. were practiced to synthesize metal catalysts on support materials [31]. A disadvantage is however the lack of control over size, shape and stability of the produced nanoparticles. An ideal nanoparticle catalytic system should not only be catalytically accessible but also morphologically stable or controllable.

The interlayer space available in the clay minerals was found to be a very good nano phase reactor to host finely dispersed metal catalysts without aggregation [20, 22, 23]. In this work noble metal intercalated/impregnated clays have been attempted for a few selective organic synthesis reactions.

Hydrogenation of C=O bond alone is more difficult than C=C bond hydrogenation in  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehydes because the thermodynamic and kinetic data [32] favour the hydrogenation of only C=C bond. This decade long difficulty is to be solved in the area of fine chemical synthesis. In this context selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol has become one of the highly potential organic transformations in fragrance and flavour industries [33–37]. In general, acquiring maximum selectivity with high conversion is a tough task. This is because of various factors such as nature of the metal,

nature of the support, method of synthesis, particle size of the metal catalysts, solvent, reaction temperature, hydrogen pressure etc. have individual influence in determining the activity and selectivity of the catalysts. The effect of all the above parameters on the conversion and selectivity in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde has been reported in the review by Maki Arvela et al [10] and references therein. It is known that a properly designed catalyst should strongly polarize only the carbonyl group of the adsorbed aldehyde molecule for the adsorption and enhance its reactivity towards hydrogen. Hydrogenation of cinnamaldehyde was studied over different transition and noble metals supported on various conventional supports like metal oxides, mesoporous materials and smectite type clays [16, 38]. Among the various noble metal catalysts studied, platinum and ruthenium were found to produce more promising results towards the selective hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase due to their larger d orbitals compared to Pd [39].

Here we presents the results obtained in the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde over synthesised platinum or ruthenium intercalated montmorillonite/hectorite catalysts at different temperatures and hydrogen pressures. The effect of solvent and time on stream on the conversion and selectivity were studied and discussed. Comparison of catalytic activity of the intercalated hectorite catalysts and the impregnated catalysts was also made with respect to hydrogenation of cinnamaldehyde.

#### 2. Experimental methods

#### 2.1 Synthesis of metal intercalated clay catalysts

Known amount of montmorillonite was first ion exchanged by stirring with 2M NaCl solution to ensure that all the exchangeable cations are only Na<sup>+</sup>. Dried Na-montmorillonite or Li-hectorite (3 g) as received from «Wako Pure Chemical Industries Ltd.» (Japan) were dispersed in 200 mL of water and allowed to swell separately for about 6 hours by continuous stirring. Surfactant assisted synthesis was employed for obtaining metal nano particulate sol. In a typical synthesis, platinum or ruthenium nanosol was

Catalysts syn	thesized and	their codes
---------------	--------------	-------------

Table 1

Method	Clay	Metal	Wt.% (theore- tical)	Catalyst Code
Intercalation	Montmorillonite	Platinum	1	Pt-CTA-MM1
			2	Pt-CTA-MM2
		Ruthenium	1	Ru-CTA-MM1
			2	Ru-CTA-MM1
	Hectorite	Platinum	1	Pt-CTA-Hec1
			2	Pt-CTA-Hec2
		Ruthenium	1	Ru-CTA-Hec1
			2	Ru-CTA-Hec2
Impregnation	Montmorillonite	Platinum	1	Pt-MM1
			2	Pt-MM2
		Ruthenium	1	Ru-MM1
			2	Ru-MM2
	Hectorite	Platinum	1	Pt-Hec1
			2	Pt-Hec2
		Ruthenium	1	Ru-Hec1
			2	Ru-Hec2

prepared by adding the metal precursors such as hexachloroplatinic acid or hexammineruthenium chloride containing 1 and 2 % w/w platinum or ruthenium respectively in water in presence of cetyltrimethylammonium bromide and stirred for 2 hours. Critical micelle concentration of surfactant (CMC) is the minimum concentration at which micelle is formed in an aqueous solution. The formation of micelle helps to prevent the metal particles from aggregation due to coalescence by forming a surface adlayer around the particles and stabilize the particles in a dispersed state in solution [40]. Well dispersed particles were obtained only when the concentration of the surfactant was 10 times of its CMC (CMC of CTAB is 0.92 mmol/ Lit). Further increase in surfactant concentration resulted in precipitation. Therefore the concentration of surfactant was taken as 10 times its CMC in the synthesis of catalysts. The cationic surfactant also helped in the long-term stability of the metal hydrosol, since the vertically oriented [40] surfactant bilayer was adsorbed onto the surface of the metal nano particles (electrostatic and steric stabilization).

Then the precursor in the micelles was reduced to metallic state by dropwise addition of aqueous solution of  $NaBH_4$  (0.05 g in 10 ml of distilled water) and stirred for about 3 hours. Black coloured metal nanosol was finally obtained which was added separately to the aqueous suspension of the corresponding clay and left under vigorous stirring for about 24 hours. The ion exchange reaction of Na<sup>+</sup> in the case of montmorillonite and Li<sup>+</sup> in the case of hectorite with cetyltrimethylammonium cation ( $CTA^+$ ) resulted in the formation of organoclay complex with simultaneous intercalation of the Pt or Ru particles respectively into the internal clay surface (interlamellar) [41, 42]. The metal intercalated organo clay samples (black in colour) were washed thoroughly with ethanol and toluene to remove the excess surfactant in solution and air-dried. The different catalysts synthesized are listed in Table 1.





The ion exchanging property of the smectite clays was effectively utilized in this study for generating metal nano particles in the interlamellar space of the smectite clays. The reaction between Na<sup>+</sup> or Li<sup>+</sup> ions in the interlayer space and CTA<sup>+</sup> ions in micelle is the driving force for the intercalation of active metal nano particles into the interlamellar space. The CTA<sup>+</sup> ions involved in the ion exchange reaction with Na<sup>+</sup> ions rendered the clay surface hydrophobic. Schematic representation of synthesis of platinum intercalated montmorillonite catalysts is shown in Figure 1.

# 2.2 Synthesis of metal impregnated clay catalysts

Metal impregnated montmorillonite and hectorite catalysts were synthesised using wet impregnation technique. In a typical preparation, 1 g of montmorillonite or hectorite was first preheated at 350 °C for 3 hours to clean the pore surface. It was then dispersed into an aqueous solution containing required amount of corresponding metal precursor salt to get 1 and 2 % w/w metal impregnated samples. Then the mixture was refluxed for 3 hours under vigorous stirring for homogeneous mixing and allowed for evaporation of water in air oven at 110 °C. The dried catalysts were reduced in a slurry phase using aqueous solution of NaBH<sub>4</sub> and dried. The solid materials obtained were ground and labeled as shown in Table 1.

#### 2.3 Physicochemical Characterization

All the synthesised catalysts were subjected to X-ray diffraction analysis in the region of  $2\theta = 1.0^{\circ}$  to  $50^{\circ}$  (Philips X'pert X-Ray Diffractometer using  $Cu-K_{\alpha}$  radiation of wave length  $\lambda = 1.54$  E). For the transmission microscopic analysis the intercalated catalysts were dispersed in isopropanol, drop of this dispersion was placed on a copper grid and TEM photographs were taken using JEOL JEM-2010F to determine the size of the noble metal particles. Few representative catalysts were subjected to elevated temperature before taking TEM micrographs to know effect of heat treatment on the metal particle size. Also the catalysts were characterized by atomic absorption spectrophotometric analysis (Perkin Elmer 2380). The specific surface area of representative samples were determined by BET method using nitrogen as an adsorbate with a Quantachrome Nova 4200 e surface area analyser. The samples taken in the sorption vessel were degassed at 150 °C under vacuum (<  $10^{-3}$  Torr) for 2 hours prior to adsorption measurements. TGA thermograms of the representative catalyst samples were studied in the temperature range of 50 to 600 °C at a heating rate of 20 °C/min by taking 10-15 mg of sample in an aluminum pan using Perkin Elmer

Diamond TG/DTA analyser. The chemical composition of clay minerals namely montmorillonite and hectorite used to synthesise metal intercalated/impregnated clay catalysts was determined by XRF analysis using X-ray fluorescence analyzer (Shimadzu EDX-8000). Catalyst samples (50 mg) were pelletized using a die and taken in the cell of XRF instrument for further determination.

#### 2.4 Liquid phase hydrogenation

A high pressure SS hydrogenation reactor of capacity 150 ml provided with gas inlet and outlet valves, pressure gauge, thermocouple, stirrer and sampling vent was used for the entire study to check the performance of the catalyst synthesized. Prior to the start of the hydrogenation reaction, the catalyst (0.5 g) was activated at 373 K, 5 bar H<sub>2</sub> pressure for about 3 h in the presence of small amount of ethanol. After the activation, the reactor system was cooled down to room temperature and 0.02 mol of cinnamaldehyde was taken in the reactor along with the solvent (Ethanol) to bring the total volume of 75 ml for efficient stirring. The reactor was pressurized to 2 bar hydrogen pressure and depressurized after few minutes. This cycle of pressurization and depressurization was carried out at least three to four times to completely replace the air inside the vessel with hydrogen. Then the reactor was pressurized to 3 bar hydrogen pressure and reaction was performed for the duration of 5 h. Samples were withdrawn from the reactor periodically after every 1 h and the catalysate was subjected to gas chromatographic analysis (Shimadzu 17 A Gas Chromatograph fitted with OV 1 column and using FID detector). Representative samples were also analyzed by GCMS technique for the confirmation of the reaction products.

#### 3. Results and discussions

#### 3.1 UV-Visible spectrophotometric analysis

The UV-Visible spectrum of the colloidal Pt sol is shown in Figure 2. Before reduction the absorption peak appeared at  $\lambda = 260$  nm due to  $[PtCl_6]^{2-}$  ions [43]. But after reduction with NaBH<sub>4</sub>, this absorption band disappeared and a new peak in the visible region ( $\lambda = 502$  nm) was observed which indicated the complete reduction of precursor salt to zero valent platinum. The appearance of new peak at  $\lambda = 502$  nm is due to the surface plasmon absorption which may be due to the regularity of the particle size in nm range [44].

#### 3.2 X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns of Na-montmorillonite and Pt intercalated montmorillonite (Pt-CTA-MM 1 and Pt-



**Fig. 2.** UV-Visible absorption spectra of hexachloroplatinic acid before reduction (*a*) and after reduction (*b*)

CTA-MM 2) are shown in Figure 3. The d (001) reflection of Na-montmorillonite appeared at  $2\theta = 6.1^{\circ}$  corresponds to the d spacing value of 15 E and this 2  $\theta$  value shifted to  $2\theta = 1.5^{\circ}$  for the CTA<sup>+</sup> exchanged Pt montmorillonite catalysts which corresponds to d spacing of 59 E. The remarkable increase in the d spacing value of 59 E after the intercalation of CTA<sup>+</sup> cation in the interlayer space indicates the better swelling ability of the montmorillonite due to its higher CEC value among the other candidates in the smectite family. A small peak at 2 theta =  $40^{\circ}$  indicates the presence of nano crystalline platinum metal phases and the intensity of this peak increased when the percentage loading of platinum was increased (Fig. 3, b, c). Further, no shift in any other peak indicated the exchange of Na<sup>+</sup> with CTA<sup>+</sup> along with the incorporation of Pt metals in the interlayer surface did not alter the basic lattice structure of montmorillonite.



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of Na-MM (*a*), Pt-CTA-MM 1 (*b*) and Pt-CTA-MM 2 (*c*)



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of Na-MM (*a*), Ru-CTA-MM 1 (*b*) and Ru-CTA-MM 2 (c)



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of Li-Hec (*a*), Pt-CTA-Hec 1 (*b*) and Pt-CTA-Hec 2 (c)





The ruthenium intercalated montmorillonite catalysts also show similar XRD patterns (Fig. 4) as that of platinum intercalated montmorillonite catalysts. A shift from  $2\theta = 6.1^{\circ}$  (*d* spacing 15 E) to  $2\theta = 1.5^{\circ}$  (*d* spacing 59 E) and the (111) peak observed at  $2\theta = 44.5^{\circ}$  confirmed the presence of ruthenium in the intercalated montmorillonite catalysts.

The XRD patterns of Li-hectorite is shown in Figure 5,a in which the first order reflection appeared at  $2\theta = 7.4^{\circ}$  (12 E). The same peak after the modification with cationic surfactant (CTAB) was shifted to  $2\theta = 4.6^{\circ}$ (19 E). The shift in 2 $\theta$  value of d (001) reflection to lower side revealed that the basal spacing increased due to the incorporation of bigger organic moiety in the interlamellar space by replacing Li<sup>+</sup>. The increase in basal spacing in hectorite was less when compared to montmorillonite. This is because of the lower CEC value of hectorite compared to montmorillonite. The CEC value (87 meg/100 g, 49 meq/100 g for montmorillonite and hectorite respectively) determines the amount of intake of surfactant cation (CTA<sup>+</sup>), which in turn causes the increase in basal spacing. Greater the exchange of bulky organic cation greater is the basal spacing. The lattice structure of the clay minerals was not affected much during the introduction of metal particles along with the surfactant micelle.

XRD patterns of the metal impregnated clay catalysts are shown in Figure 6. No significant swelling was observed for metal impregnated clay catalysts and therefore there was no shift in (001) peak in the XRD patterns. It is clear from the XRD patterns that impregnation of noble metals does not alter the lattice structure of clay minerals.

#### 3.3 Transmission electron microscopic analysis

Transmission electron microscopic images of plati-

num intercalated and ruthenium intercalated montmorillonite catalysts (Pt-CTA-MM1, Pt-CTA-MM2, Ru-CTA-MM 1, Ru-CTA-MM 2) are shown in Figure 7. Fair and uniform dispersion was obtained with almost all the catalysts. The average diameter of the particles was calculated and reported in Table 2. The diameter of the particles was in nm range confirming the effect of CTAB surfactant. The presence of surfactant cations in the interlamellar space swell the layer spacing so that the particles have a greater chance to disperse over a wide space.

Matariala	Metal content <sup>a</sup> ,		20 <sup>b</sup> ,	deg	denneine Å	d C mm
Materials	wt. %	a <sub>BET</sub> , m /g	d(001)	(111)	a spacing, A	a <sub>ave</sub> , nin
Na-Mont	_	209	6.0	-	15	-
СТАМ	_	91	1.5	-	59	-
Pt-CTA-MM 1	0.98	129	1.5	40	59	2.7
Pt-CTA-MM 2	1.97	_	1.5	40	59	6.9
Ru-CTA-MM 1	0.89	113	1.5	44.5	59	11.2
Ru-CTA-MM 2	1.98	-	1.5	44.5	59	21.7

 Table 2

 Physico-chemical properties of montmorillonite catalysts



Fig. 7. TEM micrograph of Pt-CTA-MM 1, Pt-CTA-MM 2, Ru-CTA-MM 1, Ru-CTA-MM 2



Fig. 8. TEM micrograph of Pt-CTA-Hec 1, Pt-CTA-Hec 2, Ru-CTA-Hec 1, Ru-CTA-Hec 2

The transmission electron micrographs of platinum intercalated hectorite catalysts (Pt-CTA-Hec 1, Pt-CTA-Hec 2) shown in Figure 8 indicate that the particle sizes are similar to that of Pt intercalated montmorillonite catalysts but the dispersion of particles is poor when compared to Pt-CTA-MM catalysts. TEM images observed on Ru-CTA-Hec 1, Ru-CTA-Hec 2 show that the particle size of Ru is greater in Ru-hectorite catalysts than in Rumontmorillonite catalysts. This increase in particle size in these catalysts may be due to poor swelling of hectorite compared to montmorillonite.

The TEM images of some of the representative catalysts subjected to high temperature treatment (400  $^{\circ}$ C) are shown in Figure 9. From the pictures, it is clear that when catalysts were subjected to elevated temperatures, due to the decomposition of surfactant, aggregation of



Fig. 9. TEM micrograph of Pt-CTA-MM 1, Ru-CTA-MM 1 pretreated at 400 °C

particles occurred leading to the formation of bigger particles which process is commonly referred as coalescence [24].

Matariala	Metal content <sup>a</sup> ,	~ <sup>S</sup> ~ <sup>2</sup> /~	20 <sup>b</sup> ,	deg	d ann ain a 🐧	d <sup>C</sup> nm
Materials	wt. %	a <sub>BET</sub> , m /g	d(001)	(111)	a spacing, A	<i>a</i> <sub>ave</sub> , min
Li-Hec	-	47	7.4	-	12	-
CTA-Hec	-	34	4.6	-	19	-
Pt-CTA-Hec 1	0.92	41	4.6	40	19	2.3
Pt-CTA- Hec 2	1.68	-	4.6	40	19	9.5
Ru-CTA- Hec 1	0.93	42	4.6	44.5	19	21.3
Ru-CTA- Hec 2	1.85	_	4.6	44.5	19	24.5

Table 3 Physico-chemical properties of hectorite catalysts

#### 3.4 BET surface area analysis

The surface areas of the different smectite clay minerals used as support materials are given in Tables 2 and 3. Clay minerals are generally used as catalysts and support materials to disperse the metals or metal complexes because of the tunable acidic behaviour and interlayer space. The surface area of the clay minerals in turn depends on the space available between the silicate layers. As montmorillonite is one of the major candidates of the smectite group of clay minerals with larger interlayer space, its surface area is higher when compared to other members studied in the same smectite family (Na-MM =  $209 \text{ m}^2/\text{g}$ , Li-Hec = = 47 m<sup>2</sup>/g). But in all the cases the surface area decreased when they were intercalated with bulky surfactant cations (CTAM = 91 m<sup>2</sup>/g, CTA-Hec = 34 m<sup>2</sup>/g). The decrease in surface area of the surfactant exchanged clay materials may be attributed to exchange sites which were satisfied by CTA with large molecular size resulting in inaccessibility of the internal surface to the nitrogen gas and blocking of the micropores in the surfactant modified clays. The major increase in surface area of the surfactant stabilized metal intercalated catalysts (Pt-CTA-MM  $1 = 129 \text{ m}^2/\text{g}$ , Ru-CTA-MM  $1 = 113 \text{ m}^2/\text{g}$ , Pt-CTA-Hec  $1 = 41 \text{ m}^2/\text{g}$  and Pt-CTA-Hec  $2 = 42 \text{ m}^2/\text{g}$ ) is due to the fact that, during the intercalation of surfactant stabilized metal sol the interlamellar space of the clay material may significantly expanded (because of the vertical orientation of surfactant bilayer onto the surface of the metal nanoparticles) which inturn increases its surface area. This increase in surface area is also added with the contribution from the metal particles.

# 3.5 Atomic absorption spectrophotometric analysis

AAS analysis of the catalysts samples clearly shows the presence of actual metal contents in the clay minerals. The results reported in Tables 2 and 3 indicate the concentrations of the metals in the catalysts. One can notice that they are almost equal to the calculated amounts taken during the preparation of catalysts.

#### 3.6 Thermo gravimetric analysis

The thermogram of Na-montmorillonite and Li-hectorite and their corresponding surfactant modified forms are shown in Figure 10. The thermogram indicates that there are two stages of weight losses. The first one around 90 °C was assigned for the loss of adsorbed water molecules. The second loss between 170 °C and 350 °C was due to the decomposition of surfactant ions.

The TGA reports reveal that the catalysts can be subjected to maximum temperature of 270 °C, beyond which the decomposition of surfactant leads to the formation of metal cluster with increased diameter. The TEM pictures taken for the catalysts heat treated at 400 °C have confirmed the increase in particle size. From the TGA analysis, one could understand the thermal stability and service temperature range during the synthesis of industrial chemicals.

#### 3.7 X-ray fluorescence analysis

X-Ray fluorescence analysis was carried out to determine the chemical composition of the clay minerals. Table 4 shows the percentage composition of various elements in montmorillonite and hectorite clays in their oxide form.

#### 4. Hydrogenation of cinnamaldehyde

#### 4.1 Effect of temperature

The general reaction scheme of hydrogenation of cinnamaldehyde is shown in Figure 11. The effect of temperature at 3 bar hydrogen pressure on the conversion of



**Fig. 10.** TG thermogram of Na-MM (*A*) and CTA-MM (*a*), DTG thermogram of Na-MM (*B*) and CTA-MM (*b*) (*I*); TG thermogram of Li-Hec (*A*) and CTA-Hec (*a*), DTG thermogram of Li-Hec (*B*) and CTA-Hec (*b*) (*II*)

#### Table 4 Chemical composition of Na-Montmorillonite and Li-Hectorite

Name of the clay mineral Chemical Constituents	Na-montmo- rillonite, (%)	Li-hectorite, %
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	66.2	-
Si0 <sub>2</sub>	17.1	61.7
MgO	1.8	29.5
Ca0	1.5	-
H <sub>2</sub> 0	6.3	-
Na <sub>2</sub> 0	3.9	5.9
Li <sub>2</sub> 0	-	2.9
Others	3.2	-

cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol over different amounts of platinum intercalated montmorillonite catalyst (Pt-CTA-MM 1) (viz. 0.1, 0.3 and 0.5 g) is depicted in Figure 12. At room temperature it was ob-



**Fig. 11.** Reaction scheme of hydrogenation of Cinnamaldehyde



**Fig. 12.** Effect of temperature on the conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol

1 - conv with 0.1 g; 2 - conv with 0.3 g; 3 - conv with 0.5 g; 4 - sel of COL with 0.1 g; 5 - sel of COL with 0.3 g; 6 - sel of COL with 0.5 g

Катализ в промышленности, № 1, 2012

served that 60 % conversion was obtained at the end of five hours and as the temperature increased the conversion increased linearly and reached a maximum of 89 % at 70 °C over 0.5 g of Pt-CTA-MM 1 catalyst. The increase in conversion with increase in temperature is due to the adsorption of more amounts of reactant molecule over the catalytic sites at higher temperature.

The selectivity of cinnamyl alcohol was also dependent on the reaction temperature. Low temperature favoured the formation of cinnamyl alcohol through the selective hydrogenation of C=O bond and the selectivity of cinnamyl alcohol decreased with the increase in temperature because of the competitive adsorption between cinnamaldehyde and the product cinnamyl alcohol simultaneously over more active catalytic sites. The product cinnamyl alcohol formed has sufficient energy to get adsorbed on the surface at higher temperature, which leads to further hydrogenation and thus decreasing the selectivity.

Hydrogenation of cinnamaldehyde was carried out with Pt-CTA-Hec 1 at different temperatures to study the effect of reaction temperature on the conversion level of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol and the results are plotted in Figure 12. The catalytic activity of Pt-CTA-Hec 1 at room temperature was compared with that of Pt-CTA-MM 1. The conversion and selectivity were found to be 50 and 64 % respectively over Pt-CTA-Hec 1 catalyst whereas Pt-CTA-MM 1 catalyst showed the conversion and selectivity of 61 and 80 % respectively. Figure 13 shows the histograms of conversion and selectivity of Ru-CTA-MM 1, Ru-CTA-MM 2, Ru-CTA-Hec 1 and Ru-CTA-Hec 2 catalysts at room temperature and at 9 bar hydrogen pressure for the reaction time of 5 hours. Among all the catalysts studied, Ru-CTA-MM 2 showed maximum conversion of 65 %.



**Fig. 13.** Conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol over Ru-CTA-MM 1 (1), Ru-CTA-MM 2 (2), Ru-CTA-Hec 1 (3) and Ru-CTA-Hec 2 (4)

Low conversion and selectivity over Pt-CTA-Hec 1 and Ru-CTA-Hec catalysts compared to Pt-CTA-MM 1 catalyst may be attributed to the less swelling ability which retards the diffusion of the reactant into the interlamellar space, lower acidity of hectorite compared to montmorillonite and may also be due to larger particle size in Pt-CTA-Hec catalysts. The fine dispersion and smaller particle size of Pt in Pt-CTA-MM 1 lead to the increase in the number of active sites and therefore the substrate has more chance of getting adsorbed on the catalyst. The higher conversion of Ru-CTA-MM 2 is due to the high concentration of metallic sites with very fine dispersion as montmorillonite offers greater interlayer spacing. But the selectivity towards cinnamyl alcohol over Ru-CTA-MM 2 was found to be less due to the greater size of the Ru particles.

The conversion and selectivity over Ru-CTA-MM 2 was found to be less than Pt-CTA-MM 2 at room temperature and at 9 bar hydrogen pressure. This difference in selectivity is due to the specificity of the metal in selectively hydrogenating the C=O or C=C bond in the hydrogenation of cinnamaldehyde [45]. The less selectivity of Ru catalysts may also be due to the fact that d orbital of Ru expands to a smaller extent [46], which results in the preferential adsorption of C=C bond over the catalytic sites because of less four electron repulsion compared to Pt catalysts. This is similar to the observation made by Giroir-Fendler et al [47].

#### 4.2 Effect of pressure

The effect of hydrogen pressure on conversion and selectivity was also studied by varying the pressure of H<sub>2</sub> at room temperature (Fig. 14). The change in pressure of hydrogen affects the conversion level of cinnamaldehyde significantly. The conversion was directly proportional to the hydrogen pressure as observed by Satagopan and Chandalia [48] and Zhang et al [49]. From Figure 14, it is clear that the conversion increased as the hydrogen pressure increased from 3 bar to 9 bar and reached a maximum of 80 % over Pt-CTA-MM 1 at room temperature. Figure 14 also illustrates the effect of pressure of hydrogen on the conversion and selectivity of cinnamyl alcohol over Pt-CTA-Hec 1. As the hydrogen pressure of the reaction increased to 9 bar the conversion level increased to 73 %. This increase in the conversion with pressure is due to the availability of more amount of molecular hydrogen for adsorption on the metal sites. However the increase in hydrogen pressure did not influence the selectivity towards cinnamyl alcohol and the selectivity remained at 80 % in case of Pt-CTA-MM 1 at all the pressures.





**Fig. 14.** Effect of hydrogen pressure on the conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol *1* – conversion; *2* – selectivity

#### 4.3 Effect of weight of the catalyst

Figures 15 show the effect of weight of intercalated montmorillonite catalyst on the conversion and selectivity. It was found that conversion of cinnamaldehyde increased with weight of the catalyst. This is because of the increase in number of active sites available for the substrate molecules. But the increase in weight of the catalyst has no effect on selectivity towards cinnamyl alcohol and in all the cases the selectivity towards cinnamyl alcohol remained the same as 78 and 65 % over Pt-CTA-MM 1 and Pt-CTA-MM 2 catalysts respectively.

#### 4.4 Effect of time on stream on conversion

The effect of time on stream on conversion was studied and the results are shown in Figure 16. The reaction was carried out for 5 hours and the samples were withdrawn for every one hour interval and subjected to GC analysis. Reaction was almost absent with 0.1 g of the catalyst but with increase in weight of the catalyst the conversion increased linearly with time and found to be maximum (89 %) at the



**Fig. 15.** Effect of weight of the catalyst on conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol over Pt-CTA-MM 1 (*a*), Pt-CTA-MM 2 (*b*)

1 - conversion; 2 - selectivity



**Fig. 16.** Effect of time on stream on the conversion of cinnamaldehyde over Pt-CTA-MM1

end of 5th hour with 0.5 g of catalyst. The results suggest that the conversion may increase further with the reaction time.

#### 4.5 Effect of solvent

The most important aspects in the liquid phase hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehydes are solvent polarity, hydrogen solubility, interaction between the catalysts and the solvent [50] as well as solvation of reactants in the bulk liquid phase. Solvent effect in heterogeneous catalysed reactions on the catalytic activity has been reviewed by Singh and Vannice [51]. Hajek et al [52] studied the solvent effect on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Ru/Y zeolite catalyst. The solvent used in the reaction played a major role in determining the selectivity of the desired product.

Therefore in the present study, hydrogenation reaction was carried out with three different solvents namely ethanol, isopropyl alcohol and *n*-hexane over Pt-CTA-MM 1 at 30 °C and 9 bar hydrogen pressure. The polarity of the solvent significantly influenced both conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol.

The interaction between the solvent-solute and solvent-catalyst played a vital role in the catalytic performance. Reactions carried out in polar solvents (alcohols) exhibited high conversion and moderate selectivity whereas in the non polar medium, very poor conversion with high selectivity was observed (Fig. 17). Stronger hydrogen bonding between lone pair electrons of C=O group and OH group of alcohol may slightly prevent the hydrogenation of C=O bond when compared to C=C hydrogenation. Hydrogenation reaction in non-polar solvent such as *n*-hexane resulted in very low conversion of cinnamaldehyde but high selectivity towards cinnamyl alcohol. The more solubility of both hydrogen and the substrate molecule namely cinnamaldehyde in polar sol-



**Fig. 17.** Effect of solvent on the conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol Ethanol (1), Isopropyl alcohol (2) and *n*-hexane over Pt-CTA-MM 1 catalyst (3)

vents leads to the higher conversion of cinnamaldehyde in the polar solvents [45].

# 4.6 Hydrogenation of cinnamaldehyde over impregnated platinum and ruthenium catalysts

Hydrogenation of cinnamaldehyde was also carried out over Pt and Ru impregnated montmorillonite, hectorite catalysts (Pt-MM 1, Pt-Hec 1, Ru-MM 1 and Ru-Hec 1) and the results are compared with that of intercalated catalysts. To study the effect of method of synthesis of catalysts on the catalytic activity, the obtained results with the metal intercalated and impregnated catalysts were compared. Figure 18 shows the conversion and selectivity towards cinnamyl alcohol at room temperature and at 9 bar pressure over different catalysts prepared by impregnation method. The results clearly show that the impregnated catalysts are not as good as intercalated catalysts as far as



**Fig. 18.** Conversion of cinnamaldehyde and selectivity towards cinnamyl alcohol over Pt-MM 1 (1), Pt-Hec 1 (2), Ru-MM1 (3) and Ru-Hec 1 (4) (a); Effect of temperature on conversion of cinnamaldehyde over Pt-MM 1 (1), Pt-Hec 1 (2), Ru-MM1 (3) and Ru-Hec 1 (4) (b)

selectivity is concerned. Less selectivity may be due to the bigger particle size of the metal particles because of poor dispersion. Although 82 and 70 % conversion could be obtained over Pt-MM 1 and Ru-MM 1 catalysts, very poor selectivity was obtained over these catalysts. Similar observation was made also with hectorite catalysts irrespective of the metal species.

Figure 18 shows the effect of temperature on conversion of cinnamaldehyde over Pt-MM 1, Pt-Hec 1, Ru-MM 1 and Ru-Hec 1 catalysts. As the surface of impregnated catalyst is highly populated with metal particles, the increase in temperature increases the surface energy of these metallic sites favouring the easy adsorption of cinnamaldehyde molecule and also the transfer of hydrogen. The increase in temperature greatly influenced the hydrogenation rate in such a way that even 95 % conversion was obtained over Pt-MM 2 catalyst at 70 °C. As far as the selectivity was concerned the increase in temperature decreased the selectivity towards cinnamyl alcohol. This is because the more energetic catalytic sites favour consecutive hydrogenation through the adsorption of C=C bond of cinnamyl alcohol formed leading to hydro cinnamyl alcohol. As the size of metal particles in the impregnated catalysts were found to be greater than the catalysts obtained by the intercalation method, the orientation of reactant molecule may be different facilitating the C=C hydrogenation.

#### 5. Conclusion

Intercalation of Pt and Ru metal nano catalysts into the clay minerals by the micellar technique is attempted. The technique is found to be attractive to homogeneously disperse metal catalysts within the interlamellar region of clay materials that can perform as nano reactors for synthetic organic molecules. XRD patterns confirm that the crystallinity of clay minerals was unaffected after the intercalation of metal nanoparticles. d spacing values obtained from Xray diffraction patterns prove that montmorillonite swells to a larger extent (from 14.72 E to 59.23 E) when compared to hectorite (from 11.93 E to 19.2 E). TEM micrographs of metal intercalated and impregnated catalysts confirm the good dispersion of the Pt, Ru nanoparticles. Due to higher swelling capacity of montmorillonite than hectorite, better dispersion of metal particles was seen on the former than in the later. The diameter of the particles was found to be between 1–25 nm for the different catalysts synthesized. The thermogram of the organo clay evidenced that there are two stages of weight loss i.e. at 90 °C due to the loss of adsorbed water molecules and between 170 and 350 °C due to the decomposition of surfactant ions. This indirectly shows the thermal stability and temperature range for carrying out the catalytic reactions using metal intercalated catalysts. BET surface area analysis of the synthesised clay catalysts shows that the surface area values are good enough for carrying out catalytic hydrogenation reactions.

The results obtained in liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde over the synthesised catalysts indicate that all the catalysts could effectively be used as alternative catalysts for many other hydrogenation reactions. As far as hydrogenation of cinnamaldehyde is concerned, Pt-CTA-MM 1 catalyst was found to be the best catalyst which showed the maximum conversion of 60 % and selectivity of 79 % towards cinnamyl alcohol at room temperature and at 9 bar hydrogen pressure. Pt-CTA-MM 2 catalyst also showed higher conversion than Pt-CTA-MM 1 catalyst but the selectivity was comparatively less due to the presence comparatively larger size particles. The increased catalytic activity of Pt loaded montmorillonite catalysts with better selectivity is due to larger *d*-orbital expansion of Pt compared to Ru, larger interlayer spacing and more acidity of montmorillonite compared to hectorite. A hydrogen pressure of 9 bar and a reaction temperature of 30 °C respectively was optimized for achieving high conversion and selectivity. Increase in temperature and pressure only increased the conversion. The selectivity decreased with temperature and no significant change was observed with increase in pressure. Study of solvent effect in cinnamaldehyde hydrogenation reveals that polar solvent is better for significant conversion with maximum selectivity. Time on stream study revealed that there was no inhibition period for all the catalysts for all the reactions. Comparison of catalytic activity of Pt and Ru intercalated catalysts with Pt and Ru impregnated catalysts indicated that the intercalated catalysts were more selective towards the desired products namely cinnamyl alcohol. The impregnated catalysts showed more activity but less selectivity.

The authors would like to thank FONDECYT projects 3100010 (Postdoctorado) and 1100349, Government of Chile, Santiago.

#### References

- C.M.P. Cientifica, Nano Catalysis and the Energy markets. 2002. Madrid, Spain.
- Liu Z., Wang C., Liu Z., Lu J. // Appl. Catal. A: Gen. 344 (2008) 114.
- Ying B., Jiajian P., Yingqian H., Jiayun L., Huayu Q., Guoqiao L. // Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(6) (2009) 1038.
- 4. *Li H., Zhu Z., Li H., Li P., Zhou X.* // Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 613.

- Ribeiro Nielson F.P., Mendes Fabiana M.T., Perez Carlos A.C., Souza Mariana M.V.M., Martin S. // Appl. Catal. A: Gen. 347 (2008) 62.
- Navarro R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Vasudevan P.T., Cambra J.F., Guemez M.B., Arias P.L. // Fuel Processing Technology 61 (1999) 73.
- 7. Shu Y., Ichikawa M. // Catal. Today 71 (2001) 55.
- Chmielarz L., Kusrtrowski P., Michalik M., Dudek B., Piwowarska Z., Dziembaj R. // Catal. Today 137 (2008) 242.
- Kalpesh B.S., Hasmukh A.P., Parimal A.P., Bahadur P., Bajaj H.C., Jasra R.V. // Applied Clay Science 42 (2009) 386.
- Maki-Arvela P., Hajek J., Salmi T., Yu M.D. // Appl. Catal. A. 292 (2005) 1.
- 11. Singh U.K., Vannice M.A. // Appl. Catal. A. 213 (2001) 1.
- Rolison D.R. Nanomaterials: Synthesis, properties and application. Edelstein A.S., Cammarata R.C. (Eds.). Institute of Physics Publishing, Bristol (1996).
- Malyala R.V., Rode C.V., Arai M., Hegde S.G., Chaudhari R.V. // Appl. Catal. A, 193, 1–2 (2000) 71.
- Melendrez R., A. Alarcon Angel G.D., R. Gomez React. Kinet. // Catal. Lett. 2000, 70, 1, 113.
- Hajek J., Kumar N., Maki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.Y., Paseka I., Heikkila T., Laine E., Laukkanen P., Vayrynen J. // Appl. Catal. A, 251, 2 (2003) 385.
- Lashdaf M., Tiitta M., Venalainen T., Sterholm H.O., Krause A.O.I. // Catal. Lett. 94, 1–2, (2004) 7.
- Chatterjee M., Iwasaki T., Onodera Y., Nagase T. // Catal. Lett. 61, 3–4 (1999) 199.
- Chatterjee M., Ikushima Y., Zhao F.Y. // Catal. Lett., 82, 1-2, (2002) 141.
- Chatterjee M., Iwasaki T., Onodera Y., Hayashi H., Ikushima Y., Nasage T., Ebina T. // Appl. Clay Sci., 25, 3–4 (2004) 195.
- Szollosi G., Torok B., Baranyi L., Bartok M. // J. Catal. 179, 2 (1998) 619.
- Reyes P., Rojas H., Pecchi G., Fierro J.L.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 179, 1–2 (2002) 293.
- 22. Sivakumar T., Mori T., Kubo J., Morikawa Y. // Chem. Lett. 30, 9 (2001) 860.
- 23. Sivakumar T., Krithiga T., Shanthi K., Mori T., Kubo J., Morikawa Y. // J. Mol. Catal. A., 223, 1–2 (2004) 185.
- Bachiller-Baeza B., Rodriguez I., Guerrero-Ruiz A. // Appl. Catal. A, 205, 1–2 (2001) 227.
- Consonni M., Jokic D., Murzin D.Y., Touroude R.J. // J. Catal. 188, 1 (1999) 165.
- Milone C., Tropeano M.L., Gulino G., Neri G., Ingoglia R., Galvagno S. // Chem. Commun. 8 (2002) 868.
- 27. *Okumura M., Akita T., Haruta M.* // Catal. Today, 74, 3–4 (2002) 265.

- Silva A.M., Santos O.A.A., Mendes M.J., Jordao E., Fraga M.A. // Appl. Catal. A 241, 1–2 (2003) 155.
- 29. Kijenski J., Winiarek P., Paryjczak T., Lewicki A., Mikołajska A. // Appl. Catal. A, 233, 1–2 (2002) 171.
- Recchia S., Rossi C., Poli N., Fusi A., Sordelli L., Psaro R. // J. Catal. 184, 1, (1999) 1.
- Klabunde K.J., Mulukutta R.S. Nanoscale materials in chemistry. 2001. Ed. By Klabunde K.J., John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 223.
- 32. Mohr C., Claus P. // Sci. Progress, 84, 4 (2001) 311.
- 33. *Bauer K., Garbe D.* Common fragrance and flavour materials. 1985. VCH, Weinheim.
- Gallezot P., Fendler G., Richard D. // Catalysis of organic reactions. 1991. Pascoe W. (Ed.,), Marcel Dekker, New York, p. 1.
- Bartok M., Molnar A. The chemistry of double bonded functional groups, Supplement A3, 1997, Patai S., Ed., Wiley, New York, p. 843.
- Coq B., Figueras F. // Coord. Chem. Rev., 178–180, 2 (1998) 1753.
- 37. *Smith G.V., Notheisz F.* Heterogeneous catalysis in organic chemistry. 1999. Academic Press, London, p. 58.
- Lashdaf M., Krause A.O.I., Lindblad M., Tiitta M., Venalainen T. // Appl. Catal. A, 241, 1–2 (2003) 65.
- Ryndin Y.A., Santini C.C., Prat D., Basset J.M. // J. Catal. 190, 1–2 (2000) 364.
- 40. *Toshima N., Takahashi T. //* Bulletin Chemical Society of Japan, 65 (1992) 400.
- 41. Kiraly Z., Veisz B., Mastalir A., Razga Z., Dekany I. // Chem. Commun. (1999) 1925.
- 42. *Kiraly Z., Veisz B., Mastalir A., Kofarago G.* Langmuir, 17 (2001) 5381.
- 43. Duff D.G., Edwards P.P., Johnson B.F.G. // Journal Physical Chemistry, 99, 43, (1995) 15934.
- 44. Hahakura S., Isoda S., Ogawa T., Moriguchi S., Kobayashi T.J. // Cryst. Growth, 237–239, 3 (2002) 1942.
- 45. Abid M.R., Touroude R. // Catal. Lett. 69, 3–4 (2000) 139.
- 46. Englisch M., Jentys A., Lercher J.A. // J. Catal. 166 (1997) 25.
- 47. *Giroir-Fendler A., Richard D., Gallezot P. //* Studies in Surface Science and catalysis, 41 (1988) 171.
- 48. *Satagopan V., Chandalia S.B.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 60, 1 (1994) 17.
- Zhang L., Winterbottom J.M., Boyes A.P., Raymahasay S. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 72, 3 (1998) 264.
- Von Arx M., Mallat T., Baiker A.J. // J. Mol. Catal. A: Chem. 148, 1–2 (1999) 275.
- 51. Singh U.K., Vannice M.A. // J. Catal. 199 (2001) 73.
- 52. *Hajek J., Kumar N., Maki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 217 (2004) 145.

УДК 544.47; 547.571

© 2012 г. Д. Маникандан<sup>1,3</sup>, Р.В. Мангаларайя<sup>1</sup>, С. Анантакумар<sup>2</sup>, Т. Сивакумар<sup>3</sup>

# СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНТМОРИЛЛОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

<sup>1</sup> Отделение материаловедения, Инженерный факультет, Университет г. Консепсьон, Чили

<sup>2</sup> Отделение полезных ископаемых и материаловедения, Национальный Институт междисциплинарных наук и технологий, г. Тривандрум, Индия <sup>3</sup> Лаборатория катализа, Отделение химических технологий, Технологический колледж, Университет Анна, г. Ченнай, Индия

Предложен метод синтеза металлсодержащих монтмориллонитных катализаторов, позволяющий вводить металлы в межслоевое пространство минералов. Показано, что межслойное пространство монтмориллонитов может служить наноразмерным реактором для получения мелкодисперсных металлических частиц, исключая их агрегацию. Образование наноразмерных металлических частиц между пластинами монтмориллонитов можно использовать для синтеза стабильных, хорошо диспергированных металлических катализаторов. По сравнению с обычными пористыми и нанесенными катализаторами такие катализаторы в реакциях селективного гидрирования позволяют повысить селективность, уменьшить вероятность протекания побочных реакций конденсации и циклизации. Известно, что селективное гидрирование коричного альдегида до коричного спирта используется в парфюмерной и пищевой промышленности. Осуществить реакцию с максимальной селективностью и высокой степенью конверсии – трудная задача. На активность и селективность катализаторов влияют природа металла и носителя, метод синтеза, размер частиц металлических катализаторов, растворитель, температура реакции, давление водорода и т.д.

В данной статье рассматривается жидкофазное гидрирование коричного альдегида на платиновых и рутенийсодержащих смектит/гекторит катализаторах при различных температурах и давлениях водорода. Изучены влияние растворителя и время контакта на степень конверсии и селективность катализаторов. Сопоставлены активность вновь синтезированных металлсодержащих смектит/гекторит катализаторов и полученных пропиткой в реакции гидрирования коричного альдегида.

В синтезе металлических наночастиц золя исповерхностно-активное пользовано вещество (ПАВ). Платиновый и рутениевый нанозоль получали добавлением металлических прекурсов, таких, как гексаплатинохлористоводородная кислота или гексааминорутениевый хлорид, содержащие 1 и 2 мас.% платины или рутения, соответственно, в воду в присутствии цетилтриметиламмония бромида с перемешиванием в течение 2 ч. Критическая концентрация мицелл ПАВ – это минимальная концентрация, при которой мицеллы образуются в водном растворе и предотвращают агрегирование металлических частиц путем образования адсорбированного слоя на поверхности частиц и их стабилизации в диспергированном состоянии в растворе. Хорошо диспергированные частицы формируются только, когда концентрация ПАВ в 10 раз превышает критическую концентрацию мицелл (для катионных ПАВ это значение составляет 0,92 ммоль/л). Катионный ПАВ способствует также длительной стабильности металлического гидрозоля, так как вертикально ориентированный бислой адсорбируется на поверхности металлических наночастиц (электростатическая и пространственная стабилизация).

Затем прекурсор в мицелле доведен до металлического состояния добавлением по каплям водного раствора NaBH<sub>4</sub> (0,05 г в 10 мл дистиллированной воды) и перемешиванием в течение примерно 3 ч.

Полученный металлический нанозоль черного цвета был добавлен отдельно в водную суспензию соответствующей глины и оставлен при интенсивном перемешивании приблизительно на 24 ч. Реакция ионного обмена Na<sup>+</sup> в случае смектита и Li<sup>+</sup> в случае гекторита с цетилтриметиламмонием (CTA<sup>+</sup>) привела к образованию органоглинистого комплекса с одновременным внедрением частиц Pt или Ru, соответственно, во внутреннее пространство глины (между пластинами). Образцы монтмориллонита с внедренными частицами металла (черного цвета) тщательно промывались этанолом и толуолом для удаления избытка поверхностно-активных веществ в растворе и высушивались на воздухе. Реакции между  $Na^+$  и  $Li^+$  в межслойном пространстве и  $CTA^+$ в мицелле стимулировали внедрение активных наночастиц металла в межслойное пространство. Ионы СТА<sup>+</sup>, участвующие в реакции ионного обмена с Na<sup>+</sup>, способствуют гидрофобности поверхности глины.

Рентгенограммы подтверждают, что кристалличность глинистых минералов не изменилась после внедрения металлических наночастиц. Данные рентгеновской дифракции показывают, что «фуллерова земля» (смектит) набухает в большей степени (от 1,472 до 5,923 нм), чем гекторит (от 1,193 до 1,92 нм). ПЭМ микрофотографии пропитанных катализаторов и с внедренными между плоскостями частицами металла подтверждают четкое рассеивание Рt и Ru наночастиц. Было установлено, что диаметр частиц металла составляет от 1 до 25 нм для различных катализаторов. Термограмма монтмориллонита свидетельствует о двух стадиях потери веса, а именно при 90 °С вследствие потери адсорбированных молекул воды и в области 170-350 °С из-за разложения ионов ПАВ. Из этих данных можно косвенно судить о термической стабильности и диапазоне температур для проведения каталитической реакции с использованием металлических монтмориллонитных катализаторов.

Результаты, полученные в жидкой фазе гидрирования коричного альдегида на синтезированных катализаторах, указывают, что катализаторы могут быть использованы в качестве альтернативных для реакций гидрирования. Pt-CTA-MM 1 катализатор оказался лучшим в реакции гидрирования коричного альдегида, максимальная конверсия составила 60 % и селективность – 79 % по коричному спирту при комнатной температуре и давлении водорода 9 бар. Катализатор Pt-CTA-MM 2 показал более высокую степень конверсии, чем Pt-CTA-MM 1, но его селективность была меньше, что обусловлено наличием крупных частиц. Увеличенная каталитическая активность Pt монтмориллонитных катализаторов с лучшей селективностью обусловлена большим *d*-орбитальным расширением платины по сравнению с Ru, бо́льшими расстояниями между слоями и большей кислотностью «фуллеровой земли» по сравнению с гекторитом. Давление водорода 9 бар и температура реакции 30 °С является оптимальной для достижения высокой конверсии и селективности. Повышение температуры и давления увеличивает только конверсию. Селективность уменьшается с ростом температуры и не изменяется с увеличением давления. Изучение влияния растворителя в реакции с коричным альдегидом показывает, что полярный растворитель в большей степени повышает конверсию образца с максимальной селективностью. Исследование влияния времени контакта показало отсутствие периода торможения для всех катализаторов в изученной реакции. Сравнение каталитической активности вновь синтезированных Pt и Ru катализаторов с пропитанными Pt и Ru катализаторами показало, что первые более селективны в отношении основного продукта - коричного спирта. Пропитанные катализаторы имели бо́льшую активность, но меньшую селективность.

УДК 665.642.3

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ТРАДИЦИОННОМ И ГЛУБОКОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

© 2012 г. В.П. Доронин, П.В. Липин, Т.П. Сорокина Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск

#### Введение

В настоящее время нефтехимия является наиболее экономически выгодной отраслью переработки нефти. Так, интегральная стоимость нефтехимической продукции в 7—9, а моторных топлив только в 2—3 раза превышает стоимость используемой для их получения сырой нефти [1]. Основным сырьем для производства нефтехимической продукции служат легкие олефины, получаемые при пиролизе и каталитическом крекинге.

Процесс каталитического крекинга ориентирован, главным образом, на получение максимального количества высокооктанового бензина. Специализированные компании предлагают катализаторы или добавки к ним, позволяющие увеличивать отбор легких олефинов на установках традиционного каталитического крекинга. Добавки, содержащие цеолит типа ZSM-5 в активной матрице, обеспечивают высокую степень превращения молекул бензинового ряда в легкие олефины и в количестве до 10 мас.% от основного катализатора не снижают активность исходных катализаторов. При этом выход пропилена увеличивается с 4—5 до 7—10 мас.%.

Фирмы, занимающиеся процессами нефтепереработки, предлагают различные варианты каталитического крекинга, направленные на повышение выхода легких олефинов до 40 мас.% на сырье [2-6]. В технологии глубокого каталитического крекинга (ГКК) реализованы принципы обычного каталитического крекинга, но с более жестким рабочим режимом. По сравнению с традиционным каталитическим крекингом, осуществляемым при температурах 500-530 °C, при глубоком крекинге температуру повышают до 540-575 °С [7], что увеличивает выход кокса. Снижение парциального давления углеводородов в зоне реактора за счет большего расхода пара (степень разбавления водяным паром возрастает от 1-6 при традиционном крекинге до 20-30 мас.% сырья при ГГК) позволяет снизить действие реакций образования кокса. На жесткость процесса влияет и соотношение катализатор:сырье (catalyst to oil ratio - C/O), которое при глубоком каталитическом крекинге возрастает от 5-10 до 7-15 [7]. Варьируя приведенные параметры, добиваются изменения в распределении основных продуктов крекинга.

Процесс реализуют в двух вариантах: с очень жестким режимом (530—575 °C, C/O = 8÷15) для максимального производства пропилена и вариант с нежестким режимом (505—555 °C, C/O = 7÷12) для максимального производства изоолефинов. Условия реакций и составы катализаторов оптимизированы на ограничение до минимума реакций переноса водорода при одновременном увеличении конверсии. В зависимости от требуемого вида продуктов доля бензина может быть заметно увеличена при сохранении высоких выходов  $C_3$ — $C_4$ .

На отборы легких олефинов существенно влияет и качество сырья. Традиционно для каталитического крекинга, включая ГКК, применяют ва-

**Доронин В.П.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-23-65. E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

**Липин П.В.** – инженер той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: lipin@ihcp.oscsbras.ru

**Сорокина Т.П.** – вед. технолог той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: sorokina@ihcp.ru

куумный газойль широкого фракционного состава с температурой кипения в диапазоне 350—570 °С, также вовлекают дистилляты гидрокрекинга, коксования, рафинаты, полученные в ходе деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков, и др. [8]. Состав продуктов, образующихся при крекинге, во многом зависит от группового состава различного углеводородного сырья.

В данной работе изучено влияние условий проведения процесса на состав получаемых продуктов на бицеолитном катализаторе и промышленном катализаторе ЛЮКС с целью получения высокого выхода легких олефинов при глубоком каталитическом крекинге углеводородных фракций.

#### Экспериментальная часть

Для исследования выбраны бицеолитный катализатор ГКК, состав которого обоснован авторами ранее в работе [9], и катализатор серии ЛЮКС производства ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ». Бицеолитный катализатор включал ультрастабильный Ү и ZSM-5 цеолиты при их равном содержании и матрицу. Ультрастабильный цеолит Y (Si/Al = 4,4) в катион-декатионированной форме (Na<sub>2</sub>O - 0,85 мас.%,  $P3\Theta_2O_3 - 0.23$  мас.%) получили в результате многократных обменов катионов натрия, содержащихся в цеолите NaY, на катионы аммония и редкоземельных элементов и последующей термостабилизации при 550 °С в среде водяного пара. Цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15,0) в H-форме (Na<sub>2</sub>O - 0,05 мас.%) получали из его натриевой формы ионным обменом на катионы аммония и прокаливанием при 500 °C. В качестве компонентов матрицы использовали аморфный алюмосиликат (Na<sub>2</sub>O - 0,09 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -10,80 мас.%), переосажденный гидроксид алюминия и бентонитовую глину (Na<sub>2</sub>O - 0,12 мас.%). Компоненты матрицы смешивали при соотношении алюмосиликат: гидроксид алюминия: глина, равном 2:1:1. Промышленный катализатор ЛЮКС имел

близкую по составу матрицу и содержал 18 % массовой доли цеолита Y в HP3Э-форме [10].

Каталитические свойства оценивали после предварительной обработки катализаторов при температуре 760 °С в течение 5 ч в среде 100 % водяного пара в соответствии с ASTM D 4463-06. Характеристики пористой структуры образцов, полученных по низкотемпературной адсорбции азота, приведены в табл. 1.

Каталитическую активность образцов определяли на лабораторной установке проточного типа MAK-2M, соответствующей стандарту ASTM D 3907-03, с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Углеводородное сырье дозировали в течение 30 с. Каталитическую активность определяли при температурах: 520, 540 и 560 °C, соотношение катализатор:сырье (соотношение C/O) варьировали в диапазоне от 3 до 9. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль (ВГ), газовый конденсат (ГК), его фракцию после отгона бензиновой части, выкипающей до 216 °C, а также тяжелый остаток гидрокрекинга (ТОГ).

Состав газообразных продуктов крекинга ( $C_1$ —  $C_{5+}$ ), а также содержание продувочного газа (N<sub>2</sub>) определяли хроматографически на приборе Кристалл 5000.1, оборудованном капиллярной колонкой HP-PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S (50 м × 0,54 мм × 15,00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S), стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60), пламенноионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Количественный анализ жидких продуктов проводили в соответствии с ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на хроматографе GC-2010 («Shimadzu») с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × ×0,53 мм × 2,65 мкм, неподвижная фаза — диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили все жидкие углеводороды с температурой кипения до 216 °C.

Таблица 1 Основные характеристики пористой структуры катализаторов

		Объем пор, V <sub>п</sub>		
Катализатор	удельная поверхность, S <sub>уд</sub> , м²/г	Суммарный объем пор, V <sub>Σпор</sub>	Объем микропор, V <sub>микро</sub>	средний диаметр пор, D <sub>ср. пор</sub> , нм
Бицеолитный	212	0,37	0,040	7,0
люкс	167	0,37	0,035	8,9

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его последовательного прокаливания при температурах 500 (1 ч) и 550 °С (1 ч).

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости конверсии вакуумного газойля на исследуемых катализаторах от соотношения катализатор:сырье при температуре крекинга 540 °С. При одинаковых условиях конверсия ВГ на бицеолитном катализаторе ниже, чем на катализаторе ЛЮКС, особенно при низких соотношениях С/О. Так, при температуре обычного крекинга 520 °С и С/О = 3 конверсия ВГ на катализаторах составляет 62,6 и 76,5 мас.% соответственно. Однако при увеличении жесткости крекинга (увеличении температуры или соотношения катализатор : сырье) конверсия ВГ на бицеолитном катализаторе существенно повышается и достигает уровня, сопоставимого с таковым на катализаторе ЛЮКС. Увеличение соотношения С/О от 3 до 9 приводит к росту конверсии ВГ на бицеолитном катализаторе на 16,6 мас.%, для катализатора ЛЮКС разница составляет 12,0 мас.%. При повышении температуры до 560 °С конверсия достигает величины более 90 мас.% на обоих катализаторах.

Таким образом, для достижения конверсий вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе, сопоставимых с получаемыми на катализаторе ЛЮКС, необходимо проводить крекинг при высоких значениях температуры и соотношениях катализатор: сырье.



Рис. 1. Влияние соотношения катализатор:сырье на конверсию вакуумного газойля на катализаторах бицеолитном (1) и ЛЮКС (2) при температуре 540 °С

Частичная замена активной матрицы катализатора на цеолит ZSM-5 приводит к уменьшению вклада реакций первичного крекинга углеводородов и к различиям как в общей конверсии сырья, так и в распределении основных продуктов крекинга на данных катализаторах. Известно [11], что цеолит ZSM-5 неспособен крекировать высокомолекулярные углеводороды  $C_{30}-C_{60}$  исходного сырья вследствие молекулярно-ситовых свойств [12]. Он осуществляет превращения углеводородных молекул бензиновой фракции и при низкой активности в реакции перераспределения водорода способствует образованию легких олефинов.

При увеличении жесткости крекинга ВГ на изучаемых катализаторах повышается суммарный выход пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций (рис. 2), причем увеличение соотношения катализатор:сырье оказывает более сильное влияние, чем увеличение температуры. При температурах 540—560 °С и соотношениях С/О = 7÷ ÷9 суммарный выход ППФ и ББФ для бицеолитного катализатора достигает 42—44 мас.% против 28— 30 мас.% для катализатора ЛЮКС.

При одинаковых условиях крекинга ВГ выход олефинов  $C_2-C_4$  на бицеолитном катализаторе выше, чем на катализаторе ЛЮКС, и различие растет с увеличением жесткости процесса (см. рис. 3). На обоих катализаторах с повышением температуры при неизменном соотношении С/О выход легких олефинов увеличивается. Однако при неизменной температуре с повышением соотношения С/О их выход на бицеолитном катализаторе немного растет,



Рис. 2. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на суммарный выход ППФ и ББФ при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

Катализ в промышленности, № 1, 2012



Рис. 3. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход легких олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)



Рис. 4. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход бензина при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

а на катализаторе ЛЮКС падает. Это падение обусловлено снижением содержания олефинов  $C_3-C_4$  в ППФ и ББФ в результате протекания реакции перераспределения водорода на цеолите НРЗЭҮ [13].

Выход бензина при одинаковых условиях крекинга ВГ на катализаторе ЛЮКС существенно выше, чем на бицеолитном катализаторе (рис. 4), что объясняется различиями в составах их цеолитных компонентов. Оба катализатора при увеличении жесткости процесса проявляют настолько высокую активность, что наблюдается режим «перекрекинга» и выход бензина снижается.

Для увеличения выхода олефинов  $C_2-C_4$  и сохранения выхода бензина на уровне 30—35 мас.%



**Рис. 5.** Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход кокса при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

при глубоком каталитическом крекинге углеводородного сырья процесс следует проводить при температуре около 540 °C и высоких соотношениях катализатор: сырье — 5—7.

Выход кокса при одинаковых условиях крекинга ВГ практически не зависит от температуры, но увеличивается при повышении соотношения катализатор:сырье (рис. 5) и на катализаторе ЛЮКС выше, чем на бицеолитном катализаторе. Чтобы уменьшить образование коксовых отложений на катализаторе, процесс ГКК желательно проводить при соотношениях С/О не выше 7.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для достижения на бицеолитном катализаторе значений конверсии углеводородного сырья, сопоставимых с таковыми для катализатора традиционного крекинга, процесс ГКК необходимо проводить при повышенной температуре и более высоком соотношении катализатор:сырье. Из установленных зависимостей влияния температуры и соотношения С/О на образование основных продуктов глубокого каталитического крекинга ВГ следует, что на бицеолитном катализаторе оптимальный баланс выходов легких олефинов  $C_2-C_4$ и бензина при относительно низком образовании кокса достигается при температуре 540 °С и соотношении катализатор:сырье 7.

Кроме вакуумного газойля (ВГ), традиционного сырья каталитического крекинга, изучено превращение других углеводородных фракций в качестве потенциальных компонентов сырья для процесса ГКК: газового конденсата (ГК), его фракции после

#### Таблица 2 Характеристики углеводородного сырья для глубокого каталитического крекинга

Показатели качества сырья	Газовый конденсат	Вакуумный газойль	Тяжелый остаток гидро- крекинга
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,807	0,899	0,854
Фракционный состав по ASTM D 2887 (°C):			
начало кипения	28	288	322
10 %	75	357	365
50 %	262	434	419
90 %	492	523	489
95 %	531	546	506
конец кипения	554 (98 %)	561 (98 %)	523
Содержание серы, мас.%	0,01	0,24	0,04
Коксуемость по Конрадсону, мас.%	-	0,180	0,003
Групповой химический состав, мас.%:			
парафино-нафтеновые углеводороды	-	46,0	90,0
ароматические углеводороды	-	52,0	9,9
СМОЛЫ	-	2,0	0,1

до 216 °С, и относящихся к бензиновой фракции, и имеет очень незначительное количество серы. Остаток гидрокрекинга отличается высоким содержанием парафино-нафтеновой фракции и низким значением коксуемости. Выходы основных продуктов, полученных при ГКК указанных видов сырья при температуре 540 °С и соотношении катализатор: сырье 7 на бицеолитном катализаторе, приведены в табл. 3.

При ГКК газового конденсата конверсия в 1,6—1,9 раза ниже других видов сырья. Удаление из ГК фракции, кипящей до 216 °С, увеличивает конверсию до значений, сопоставимых с вакуумным газойлем и остатком гидрокрекинга. При крекинге вакуумного газойля, фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга наблюдаются близкие значения (около 30 мас.%) выходов бензина. Повышенный выход бензина

отгона части, выкипающей до 216 °C, а также тяжелого остатка гидрокрекинга (ТОГ). В табл. 2 приведены основные характеристики данных видов сырья.

Следует отметить, что газовый конденсат содержит около 40 мас.% углеводородов, выкипающих при крекинге газового конденсата (42,2 мас.%) объясняется невысокой степенью превращения легких углеводородов бензиновой фракции, содержание которых в исходном ГК около 40 мас.%. Высокий выход легких олефинов при ГКК остатка гидрокре-

#### Таблица 3

Выходы целевых продуктов ГКК углеводородного сырья на	бицеолитном катализаторе
---	--------------------------

	Сырье					
Продукты, мас.%	Газовый конденсат	Фракция газового конденсата > 216 °C	Вакуумный газойль	Тяжелый остаток гидрокрекинга		
Конверсия	49,8 <sup>*</sup>	87,1	80,0	94,1		
Выход:						
этилена	2,7	3,1	2,4	3,1		
пропилена	15,9	17,0	16,5	20,1		
бутиленов	11,2	12,7	13,0	15,1		
олефинов С <sub>2</sub> –С <sub>4</sub>	29,8	32,8	31,9	38,3		
бензина	42,2	30,0	28,9	31,3		
кокса	4,6	6,8	6,8	4,7		
* Конверсия ГК считалась за вычетом содержания бензиновой фракции в исходном газовом конденсате.						

кинга (в указанных условиях на 20 отн.% выше, чем на других видах сырья) обусловлено его групповым составом: ТОГ содержит 90 мас.% парафиновых и нафтеновых углеводородов, наиболее благоприятных для образования олефинов в условиях крекинга. При ГКК исходного газового конденсата и остатка гидрокрекинга кокс образуется в меньшем количестве.

#### Заключение

Изучено влияние температуры (520—560 °C) и соотношения катализатор:сырье (от 3 до 9) на распределение целевых продуктов при каталитическом крекинге вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе и промышленном катализаторе серии ЛЮКС.

Показано, что на бицеолитном катализаторе для достижения высоких степеней превращения вакуумного газойля, сопоставимых с получаемыми на катализаторе ЛЮКС, крекинг необходимо проводить в условиях повышенной жесткости, т.е. при высоких значениях температуры ( $\geq$  540 °C) и соотношения катализатор:сырье (С/О  $\geq$  7).

Установлено, что усиление жесткости процесса (повышение температуры и увеличение соотношения катализатор:сырье) вызывает подъем выхода легких олефинов  $C_2-C_4$  при одновременном снижении выхода бензина. Показано, что в интервале соотношений катализатор:сырье (5–7) и температур (540–560 °C) при ГКК гидроочищенного вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе выход олефинов  $C_2-C_4$  достигает 32–36 мас.%, выход бензина составляет около 30 мас.%. В аналогичных условиях при крекинге на катализаторе серии ЛЮКС выходы легких олефинов и бензина составляют 12–16 и 37–45 мас.% соответственно.

Изучено превращение в условиях глубокого каталитического крекинга газового конденсата, его фракции после отгона бензиновой части, выкипающей до 216 °С, а также остатка гидрокрекинга в качестве потенциальных компонентов сырья. Показано, что при крекинге фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга на бицеолитном катализаторе в аналогичных условиях наблюдаются близкие значения выходов бензина — около 30 мас.% и высокий выход олефинов (30—40 мас.%). Распределение целевых продуктов при глубоком каталитическом крекинге фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга свидетельствует о том, что они могут стать дополнительным источником углеводородного сырья для данного процесса.

#### Литература

- Дуплякин В.К. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 11.
- 2. Pat. 6211104 US. Catalyst for catalytic pyrolysis process for the production of light olefins and the preparation thereof / Shi et al, 2001.
- Pat. 6656346 US. Fluid catalytic cracking process for heavy oil / Ino et al, 2003.
- 4. Pat. 7261807 US. Fluid cat cracking with high olefins production / Henry et al, 2007.
- 5. Pat. 7312370 US. FCC process with improved yield of light olefins / Pittman et al, 2007.
- Pat. 7479218 US. Deep catalytic cracking process / Letzsch. 2009.
- 7. Дхариа Д., Летч У., Ким Х., Мак-Кью Д., Чэпин Л. // Нефтегазовые технологии. 2004. № 5. С. 64.
- Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002.
- 9. Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 372.
- Горденко В.И., Гурьевских С.Ю., Доронин В.П., Илюшина С.А., Сорокина Т.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 8. С. 20.
- Buchanan J.S. // Catalysis Today. 2000. Vol. 55. № 3. P. 207.
- Jacobs P.A., Beyer H.K., Valyon J. // Zeolites. 1981. Vol. 1. № 3. P. 161.
- Biswas J., Maxwell I.E. // Applied Catalysis. 1990. Vol. 63.
   № 2. P. 197.

УДК 541.128

© 2012 г. И.С. Машковский<sup>1</sup>, А.Л. Тарасов<sup>1</sup>, Л.М. Кустов<sup>1</sup>, М.П. Цюрупа<sup>2</sup>, В.А. Даванков<sup>2</sup>

# КАТАЛИЗАТОРЫ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва <sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова, г. Москва

#### Введение

Значение процессов гидрирования ароматических углеводородов в наши дни трудно переоценить, поскольку одно из требований, которое диктует переход к экологически чистому моторному топливу — Евро-4, Евро-5, — связан со значительным уменьшением содержания в них ароматических углеводородов. В реакциях гидрирования ароматических углеводородов широко используются катализаторы с металлами платиновой группы, нанесенными на различные носители — простые и смешанные оксиды (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаты), углеродные материалы и др. [1-3]. Высокая дисперсность благородных металлов, нанесенных на оксидные носители, определяется способностью различных фрагментов поверхности носителей (бренстедовских и/или льюисовских центров и др.) координировать металлы уже на начальных стадиях приготовления катализаторов [2]. Дисперсность металлов на углеродных носителях (ак-

**Машковский И.С.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории № 14 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. E-mail: im@ioc.ac.ru

Тарасов А.Л. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: atarasov@ioc.ac.ru

**Кустов Л.М.** – д-р хим. наук, проф., зав. той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Цурюпа М.П. – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории № 314 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. Тел.: (499) 135-92-02. E-mail: larina@ineos.ac.ru

**Даванков В.А.** – д-р хим. наук, проф., зав. той же лаборатории. Тел. и e-mail me же тивированные угли, сибунит и др.) определяется в основном высокой удельной поверхностью таких материалов [4]. Широко используемые в настоящее время полимерные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола [5, 6], имеющие очень высокую удельную поверхность (порядка 1000—  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и повышенную термическую стабильность, могут представлять интерес в качестве носителей для катализаторов низкотемпературных процессов, в том числе для гидрирования и селективного окисления [7, 8].

Необычными свойствами сверхсшитого полистирола (ССП), определяющими его использование в качестве носителя для катализаторов, являются:

1) каталитическая инертность поверхности, что необходимо, например, в реакциях селективного гидрирования;

2) наличие транспортных макропор диаметром до 100 нм;

3) способность самой ароматической структуры полимерного носителя подвергаться гидрированию в ходе реакций с участием водорода.

Целью данной работы является изучение каталитических свойств катализаторов, полученных нанесением Pt и Pd на ССП, не содержащий функциональных групп, в реакциях гидрирования простых и полициклических ароматических углеводородов и сравнение их с традиционными нанесенными катализаторами гидрирования на основе оксидного и углеродного носителя.

#### Методика эксперимента

# Приготовление Pd- и Pt-содержащих катализаторов

В работе были использованы два типа полимерных носителей на основе сверхсшитого полистирола в виде сферических гранул диаметром около 2 мм:

1. MN-200 (нейтральный,  $S_{yg} = 1050 \div 1100 \text{ м}^2/\text{г},$  $W_{\text{пор}} = 1,0 \div 1,1 \text{ см}^3/\text{г}, d_{\text{пор}} - 2-3 \text{ и } 80-100 \text{ нм}).$ 

2. MN-270 (нейтральный,  $S_{yg} = 1150 \div 1250 \text{ м}^2/\text{г},$  $W_{пор} = 0.7 \div 0.8 \text{ см}^3/\text{г}, d = 1.5 \text{ нм}).$ 

Полимеры представляют собой продукты интенсивной сшивки сополимеров стирола с дивинилбензолом двух различных структур. Образец MN-200 отличается тем, что кроме пор 2—3 нм он содержит еще и поры существенно большего размера 80— 100 нм, улучшающие транспорт молекул в полимерной матрице. Промышленное производство таких полимеров освоено в партнерстве с фирмой «Purolite Int.» (Великобритания).

Катализаторы были получены методом пропитки водными растворами комплексов  $H_2PdCl_4$  или Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (для Pd-содержащих катализаторов) и водными растворами комплексов  $H_2PtCl_6$  или Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (для Pt-содержащих катализаторов). Далее образцы сушили на воздухе при 120 °С. Катализаторы, полученные с использованием палладий (платина) хлористоводородных кислот, обозначены в дальнейшем как Pd(Pt)(A)/MN-200(270), а образцы, полученные из аммиачных комплексов палладия (платина), обозначены как Pd(Pt)(Б)/MN-200(270).

Учитывая, что поверхность ССП гидрофобна, в двух случаях, наряду с описанным выше методом пропитки, полимерные носители перед пропиткой водными растворами комплексов палладия предварительно смачивали ацетонитрилом (см. таблицу; образцы 6, 8). При этом наблюдалось более полное смачивание ССП водой, что, возможно, вызовет более равномерное распределение металла на поверхности.

Перед проведением испытаний катализаторов в модельных реакциях гидрирования *н*-бутилбензола и гидрирования бензола в смеси с толуолом образцы восстанавливали в токе H<sub>2</sub> (10 мл/мин) при 280 °C в течение 1 ч.

Рt-содержащие катализаторы перед восстановлением 3 ч прокаливали при 280 °С в токе воздуха (10 мл/мин). Более длительная обработка нежелательна, поскольку термостабильность носителей в окислительной атмосфере невысока. Для получения эффективных Pd-содержащих катализаторов гидрирования такая высокотемпературная окислительная обработка перед восстановительной активацией образцов в  $H_2$  не обязательна, что было показано ранее в [9] на примере Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для сравнения каталитических свойств в работе были исследованы традиционные катализаторы гидрирования ароматических VB - 2 % Pt/C и 2 % Pd/C на основе углеродного носителя (сибунит), а также промышленный алюмоплатиновый катализатор AП-10 (1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и катализатор на угле 5 % Pt/C (производство «Aldrich»).

# Гидрирование ароматической структуры полимерных носителей

Для определения средней степени гидрирования ароматической структуры ССП в носителях образцы нанесенных Pd- или Pt-содержащих катализаторов (2 г) загружали в металлический автоклав объемом 20 мл, где под давлением водорода 30 атм при температуре 200 °C их выдерживали в течение 2 сут. Среднюю степень гидрирования полистирола определяли по изменению давления в автоклаве, т.е. фактически по количеству водорода, пошедшего на гидрирование.

#### Каталитические измерения

1. В качестве модельной реакции для экспрессопределения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования *н*-бутилбензола. Ее проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, объемной скорости подачи *н*-бутилбензола в диапазоне от 0,3 до 2,0 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении  $H_2/h$ -бутилбензол = 3,5/1 при температурах 150 и 200 °С. Отбор проб проводили в течение 1 ч.

2. Гидрирование смеси бензол-толуол (мольное отношение 1/1) осуществлялось в режиме подъема температуры в интервале 80-200 °C при мольном отношении H<sub>2</sub>/смесь = 40 и объемной скорости подачи 1 ч<sup>-1</sup> (по жидкости). Отбор проб при каждой температуре проводили в течение 30 мин.

Конверсию смеси (A,%) и селективность в гидрировании бензола ( $S_{C_6H_6}$ , %) определяли по формулам:

$$A,\% = (m_6 \cdot c_6 + m_{\rm T} \cdot c_{\rm T})/100,$$
$$S_{\rm C_6H_6,\%} = \left(\frac{m_6 \cdot c_6}{A}\right) \cdot 100,$$

где:  $m_{6}$  — содержание бензола в смеси (% моль);  $c_{6}$  —

конверсия бензола;  $m_{\rm T}$  — содержание толуола в смеси (% моль);  $c_{\rm T}$  — конверсия толуола.

3. Гидрирование терфенила (смесь о-, м- и п-изомеров C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>) проводили в автоклаве PARR 4842 объемом 300 мл при температуре 180 °С и давлении водорода 70 атм при перемешивании со скоростью 300 об/мин. Загрузка терфенила и катализатора составляли 11,0 г и 0,6 г соответственно. Автоклав нагревали 15 мин до 180 °С в режиме линейного подъема температуры. В ходе экспериментов регистрировали изменение давления в автоклаве. При этом скорость падения давления в нем (в пересчете на поглощение водорода в мл) являлась показателем скорости гидрирования терфенила. Достигнув 100 % конверсии, стравливали давление в автоклаве до 1 атм и нагревали его до 320 °С в течение 25 мин. Скорость реакции дегидрирования определяли по скорости выделения водорода, регистрируемой газовыми часами.

Анализ продуктов реакций проводили на хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке SE-54 длиной 50 м в программируемом режиме подъема температур: 60 °C (выдержка 6 мин) и далее нагрев до 200 °C со скоростью 10 °C/мин.

ИК-спектры диффузного отражения измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer-270. После адсорбции оксида углерода (20 мм рт. ст.) образцы вакуумировали при 20 °С.

#### Результаты и их обсуждение

#### Активность катализаторов в реакции гидрирования н-бутилбензола

Результаты измерения активности в реакции гидрирования н-бутилбензола при 200 °С приведены в таблице. Делаем вывод, что катализаторы на основе ССП в большинстве случаев превосходят по активности традиционные катализаторы Pt/Cибунит (сравнить образцы 4 и 13) и Pd/Сибунит (сравнить образцы 10 и 14) примерно с тем же содержанием металлов. Полученные данные не позволяют сравнить удельные (на грамм металла) активности катализаторов, поскольку измерения проведены при высоких степенях конверсии н-бутилбензола, однако можно констатировать, что ССП перспективен как носитель для катализаторов гидрирования ароматических УВ. Следует отметить, что при 200 °С селективность гидрирования на катализаторах на основе ССП во всех случаях равна 100 %, в то время



**Рис. 1.** Зависимость активности 1,0%Pd(A)/MN-270 катализатора в гидрировании *н*-бутилбензола в смеси H<sub>2</sub>/*н*-бутилбензол = 3/1 (мольн) от объемной скорости подачи сырья при 150 °C и атмосферном давлении 1 – традиционная пропитка, 2 – предварительное смачивание носителя ацетонитрилом

#### Средняя степень гидрирования ароматической структуры ССП в катализаторах и их активность в реакции гидрирования *н*-бутилбензола при 200 °C, объемной скорости подачи *н*-бутилбензола 1,5 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>/*н*-бутилбензол = 3/1

N⁰	Катализатор	Степень гидрирования носителя, %	Конверсия <i>н</i> -бутилбен- зола, %	
1	0,675%Pt (Б)/MN-270	3,5	51,4	
2	0,9%Pt (Б)/MN-200		62,1	
3	1,6%Pt (A) /MN-270		99,8	
4	2,1%Pt (A)/MN-200	6,3	96,1	
5	0,5%Pd (A)/MN-270	2,8	40,1	
6	0,5%Pd (A)/MN-270 <sup>*</sup>		36,3	
7	1%Pd (A)/MN-200		47,6	
8	1%Pd (A)/MN-200 <sup>*</sup>		35,2	
9	2,25%Pd (A)/MN-270	6,4	96,0	
10	2,25%Pd (Б)/MN-270		65,3	
11	3%Pd (A)/MN-200	6,8	94,2	
12	3%Pd (Б)/MN-200		78,0	
13	2%Pt/Сибунит		68,1	
14	2%Pd/Сибунит		52,2	
* Нетралиционная пропитка с использованием прелеа-				

Нетрадиционная пропитка с использованием предварительного смачивания ССП ацетонитрилом.
как селективность Pd- и Pt-содержащих катализаторов на углеродном носителе несколько ниже (97— 98 %).

Применение нами методики приготовления Рd-содержащих катализаторов с использованием предварительного смачивания ССП ацетонитрилом перед стадией его пропитки из водных растворов комплексов палладия (см. методику эксперимента) привело к неожиданному результату. Так, при высокой объемной скорости подачи сырья (выше  $1,2 \text{ y}^{-1}$ ) активность такого 1,0 % Pd(A)/MN-200 образца несколько ниже, чем активность образца, полученного традиционной пропиткой (см. рис. 1). Аналогичный результат был получен и для 0,5 % Pd(A)/MN-270. В то же время при низкой объемной скорости ниже  $1,2 \, \mathrm{v}^{-1}$ , когда реакция протекает в области внутренней диффузии, наблюдается обратная картина. Это указывает на то, что предварительная обработка носителя ацетонитрилом перед нанесением палладия на ССП вызывает более равномерное распределение Pd на поверхности носителя, и, возможно, увеличение дисперсности металла.

### Гидрирование ароматической структуры носителей катализаторов

Определение средней степени гидрирования полистирола в структуре носителей проводили выборочно для образцов катализаторов, показавших наибольшую активность в реакции гидрирования *н*-бутилбензола. Давление в автоклаве в ходе всех экспериментов (см. таблицу; образцы 1, 4, 5, 9, 11) понижалось в среднем на 2—5 атм, что соответствует поглощению всего около 35—90 мл водорода (н.у.). Степень гидрирования сверхсшитого полистирола при этом составляет 3,5—6,8 %, несколько возрастая с увеличением концентрации благородных металлов в образцах (см. таблицу).

Данные по поглощению водорода в замкнутой системе (автоклав) свидетельствуют о том, что частичное гидрирование ароматической структуры полистирола в MN-200(270) происходит, по-видимому, только в местах непосредственного контакта носителя с закрепленными в его порах частицами Pd или Pt. Следует отметить, что удельная поверхность ССП практически не изменяется после нанесения металлов и частичного гидрирования его структуры. Так, например, удельная поверхность образца 0,675 % Pd(Б)/MN-270, степень гидрирования которого около 3,5 % (см. таблицу, № 1), составляет 1170 м<sup>2</sup>/г, что практически совпадает с данными по

удельной поверхности исходного носителя MN-270 (1150—1250  $\text{m}^2/\text{г}$ ).

#### Состояние металлов в катализаторах по данным ИК-спектроскопии

На рис. 2 а, б приведены ИК-спектры адсорбированного СО на Pt- и Pd-содержащих катализаторах на основе сверхсшитого полистирола. Из увиденного заключаем, что после обработки образцов водородом при 200 °С как палладий, так и платина на поверхности катализаторов находятся в виде частиц металлов. Так, например, в спектре образца 2,1 % Pt(A)/MN-200 наблюдается интенсивная полоса поглощения (п.п.) в области 2040 см<sup>-1</sup> (рис. 2, *a*), относящаяся, согласно литературным данным, к комплексам СО с металлической платиной. Для сравнения на рисунке представлен ИК-спектр адсорбированного СО на образце 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдаемый для 2,1 % Pt(A)/MN-200 низкочастотный сдвиг п.п. (на 10-25 см<sup>-1</sup>) свидетельствует, согласно литературным данным [10], о некотором



**Рис. 2.** ИК-спектры адсорбированного CO (20 °C с последующим вакуумированием при комнатной температуре) на катализаторах, предварительно восстановленных в H<sub>2</sub> и вакуумированных при 200 °C

отрицательном заряде на частицах металлической платины.

Аналогичное явление обнаружено и для Pd-содержащего образца 1 % Pd(A)/MN-200. Так, п.п. 2077 и 1952 см<sup>-1</sup>, относящиеся к линейным и соответственно мостиковым формам адсорбированного оксида углерода (см. рис. 2,  $\delta$ ), имеют более низкую частоту по сравнению с частотой этих форм CO (2100 и 1970 см<sup>-1</sup>) для 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Следует отметить, что для образцов 1 % Pd/MN-200, отличающихся методикой пропитки при приготовлении (без и с предварительным смачиванием ССП ацетонитрилом), в ИК-спектрах наблюдаются лишь различия в интенсивности п.п. от линейных (2077 см<sup>-1</sup>) и мостиковых (1952 см<sup>-1</sup>) форм адсорбированного СО (см. рис. 2,  $\delta$ ). Несколько меньшую интенсивность п.п. в спектре образца, приготовленного по второй методике, можно объяснить более равномерным распределением палладия в порах ССП, что согласуется с каталитическими данными по гидрированию *н*-бутилбензола при различных объемных скоростях его подачи.

Кроме того, нами обнаружено, что Pt и Pd в катализаторах на основе ССП при адсорбции водорода образуют прочные формы адсорбции, которые не удаляются при обработке образцов в токе инертного газа (He) до температуры 200 °С, при этом реагируя с кислородом воздуха уже при комнатной температуре. В данных условиях катализаторы проявляют пирофорные свойства. Возможно, что именно обнаруженный нами методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО некоторый отрицательный заряд на частицах Pt и Pd, нанесенных на ССП, вызывает образование прочно адсорбированных форм водорода. Согласно [10], такие формы адсорбции водорода неизвестны для Pt- и Pd-катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, частицы металлов, нанесенные на полимерную матрицу, имеют необычные электронные свойства, а возможно, и адсорбционные.

#### Каталитические свойства катализаторов на основе ССП в реакции гидрирования смеси бензола с толуолом

Цель этой части работы — исследование каталитических свойств нового типа катализаторов в реакции селективного гидрирования бензола в смеси с толуолом. Актуальность поставленной задачи связана с тем, что в ряде продуктов нефтепереработки, например в бензинах, необходимо снижать концентрацию бензола для соответствия европейским стандартам.

Результаты каталитических измерений представлены на рис. 3—5. Из полученных данных следует, что:

— активность катализаторов, полученных пропиткой из водных растворов платино- и палладийхлористоводородной кислот (метод *A*) выше, чем активность образцов, полученных пропиткой из аммиачных комплексов благородных металлов (рис. 3);

— как и в случае гидрирования *н*-бутилбензола, в этой реакции активность Pt- или Pd-содержащих образцов на основе ССП сопоставима с активностью традиционных катализаторов 1 %  $Pt/Al_2O_3$ (см. рис. 4) или 2 % Pd/Сибунит (см. рис. 5);

— Pt-содержащие образцы существенно более активны, чем Pd-содержащие катализаторы с тем же содержанием металла, особенно при низких (до 120 °C) температурах. Так, например, для 2 % Pt(A)/ MN-200 конверсия смеси 100 % наблюдается уже при 80 °C;

 селективность в реакции гидрирования бензола для катализаторов на основе ССП во всех случаях выше, чем для катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сибунита.

Следует отметить, что в реакции гидрирования смеси бензол—толуол увеличение селективности по бензолу в значительной степени определяется природой благородного металла и его концентрацией



**Рис. 3.** Зависимость конверсии смеси бензол-толуол от температуры проведения реакции гидрирования для катализаторов

▲ - 2,1 % Pt(A)/MN-200; ■ - 1,6 % Pt(A)/MN-270;

● - 0,9 % Pt(Б)/MN-200; ◆ - 0,675 % Pt(Б)/MN-270



**Рис. 4.** Зависимость конверсии смеси бензол-толуол от температуры проведения реакции гидрирования (*a*); зависимость селективности в гидрировании бензола от конверсии смеси для катализаторов (б)

■ -1% Pt/Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>; ● -0,9% Pt(Б)/MN-200;

◆ – 0,675 % Рt Б)/MN-270

на поверхности катализаторов. Так, селективность в гидрировании бензола для Pd-содержащих катализаторов во всех случаях выше 50 % (рис. 4,  $\delta$ ), а в случае Pt катализаторов она ниже этого значения (см. рис. 3,  $\delta$ ). Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что катализаторы на основе ССП перспективны для использования в процессах селективного гидрирования бензола в смеси с другими ароматическими УВ.

#### Гидрирование терфенила

Кинетические кривые зависимости давления в автоклаве при гидрировании терфенила на образцах 2,1 % Pt/MN-200 и 3 % Pd/MN-200 показаны на рис. 5. Для сравнения на рисунке представлена кривая для катализатора 5 % Pt/C, хорошо зарекомендовавшего себя ранее в реакциях гидрирования полициклических ароматических углеводородов [11].

Расчет количества водорода, поглотившегося в ходе реакции, свидетельствует о том, что гидрирова-



**Рис. 5.** Зависимость конверсии смеси бензол-толуол от температуры проведения реакции гидрирования(*a*); зависимость селективности в гидрировании бензола от конверсии смеси для катализаторов (*б*)

- ▼ 3,0 % Pd(A)/MN-200; - 2,25 % Pd(A)/MN-270;
- ◆ 3,0 % Pd(Б)/MN-200; - 2,25 % Pd(Б)/MN-270;
- 🛦 2,0 % Рd/Сибунит

ние терфенила на всех образцах прошло полностью с достаточно высокой скоростью. Следует отметить, что 100 % конверсия терфенила для 2,1 % Pt(A)/MN-200 достигается в течение 60—70 мин, в то же время для образца 5 % Pt/C, содержащего в 2,5 раз больше платины, это время составляет около 40—45 мин (см. рис. 6).

Кинетические кривые зависимости количества водорода, выделяющегося из системы в ходе обратной реакции дегидрирования при 320 °С, представлены на рис. 7. Из него видно, что скорость выделения водорода для образца 2,1 % Pt/MN-200 (кривая 2) сравнима со скоростью дегидрирования на 5 % Pt/C (кривая 1) как одном из наиболее эффективных катализаторов этой реакции. Следует отметить, что в отличие от Pt-содержащих образцов, 100 % конверсии терциклогексана при его дегидри-



**Рис. 6.** Зависимость давления в автоклаве от времени гидрирования терфенила при 180 °C для 5 % Pt/C (1); 2,1 % Pt(A)/MN-200 (2); 3 % Pd(Б)MN-200 (3)



Рис. 7. Зависимость количества выделившегося водорода от времени проведения стадии дегидрирования терфенила при 320 °С и скорости перемешивания 300 об/мин для 5 % Pt/C (1); 2,1 % Pt(A)/MN-200 (2); 3 % Pd(Б)/MN-200 (3)

ровании на 3 % Pd/MN-200 достичь не удается, повидимому, вследствие дезактивации палладия при повышенных температурах или из-за спекания частиц металла.

Таким образом, катализатор Pt/MN-200 может обратимо работать в циклах гидрирование—дегидрирование (терфенил—терциклогексан), открывая перспективу использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода. Следует особо отметить, что реакционная смесь после реакции при 320 °C с катализаторами на основе ССП представляет собой однородную массу, в которой уже нет гранул катализатора, что свидетельствует о дезинтеграции (растворении) ССП.

С другой стороны, образование в системе высокодисперсной суспензии каталитически активных металлов в ароматическом субстрате выгодно отличает такие катализаторы от традиционных возможностью использовать их в циклах гидрирования дегидрирования без перемешивания реакционной массы.

#### Выводы

1. Приготовлена серия Pt- и Pd-содержащих катализаторов на оригинальном носителе — сверхсшитом полистироле — с вариацией типа полимерного носителя (MN-200 и MN-270), содержания металла (от 0,5 до 3 %), способа пропитки носителя.

2. Проведено испытание Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе ССП, углеродных носителей и оксида алюминия в реакциях гидрирования ароматических соединений: *н*-бутилбензола, смеси бензола с толуолом и терфенила.

3. Установлено, что:

 в реакциях гидрирования ароматических углеводородов катализаторы на ССП по активности сопоставимы либо превосходят аналогичные по содержанию благородных металлов катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сибунита;

 – катализаторы на ССП имеют более высокую селективность в отношении гидрирования бензола в смеси бензол-толуол;

 в реакции гидрирования смеси бензола с толуолом Pt-содержащие образцы значительно активнее Pd-содержащих с тем же количеством металла, особенно при низких (до 120 °C) температурах;

— катализаторы, приготовленные нанесением из хлористоводородных кислот Pt(Pd), показывают более высокую активность, чем их аналоги, полученные нанесением из аммиачных комплексов;

 предварительное смачивание гидрофобного носителя органическим растворителем на стадии пропитки из водных растворов комплексов Pt или Pd увеличивает их дисперсность.

4. При испытании катализаторов в гидрировании терфенила установлено, что Pt-содержащий катализатор на ССП может обратимо работать в циклах гидрирование—дегидрирование (терфенил терциклогексан), что перспективно в плане использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода. 5. Обнаружена способность полистирольных носителей в нанесенных катализаторах к дезинтеграции (при повышенных температурах) в высококипящих органических субстратах (терфенил, терциклогексан) с образованием высокодисперсной суспензии каталитически активных металлов, что может быть использовано при создании композитных материалов для хранения водорода.

#### Литература

- 1. *Somorjai G.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, 1994.
- 2. *Reyes P.* et al. Catal. Lett., 1996, Vol. 37. № 3–4. P. 193.
- 3. Gates B.C. Chem. Rev., 1995, Vol. 95. № 3. P. 511.
- 4. Fraga M.A., Jordao E., Mendez M.G., Freitas M.M.A., Faria J.L., Figueriedo J.L. J. Catal., 2002, 209. 355–364.
- 5. Woehrle D., Pomogailo D. Advanced Functional Molecules

and Polymers (Ed. H. Nalva), Gordon & Breach Publ. Group (2003).

- Tsyurupa M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I., Mrachkovskaya T.A., Davankov V.A. Reactive Polymers, 1995, 25/1, 69–78.
- Долуда В.Ю. Сверхсшитый полистирол, содержащий Pd, Pt-эффективный катализатор процессов гидрирования. XII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков. Москва, 2001.
- Sidorov S.N., Volkov I.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Karlinsey R., Zwanziger J.W., Matveeva V.G., Sulman E.M., Vakina N.L., Wilder E.A., Spontak R.J. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 10502–10510.
- 9. Stytsenko V.D. Appl. Catal., A, 1995, 126, 1–26.
- 10. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 с.
- Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Богдан В.Ю. Пат. РФ № 2281154.

#### УДК 66.011

© 2012 г. Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, Р.В. Романовский, И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов

### РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

#### Введение

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности широко распространены процессы каталитического дегидрирования углеводородов. Отличительной их особенностью является нестационарность, обусловленная дезактивацией катализаторов. Основное требование, предъявляемое к использованию катализаторов в промышленных условиях, — долговременное поддержание максимальной активности, селективности и стабильности, регенерируемости и механической прочности. Как правило, подобные требования являются взаимоисключающими и предполагают поиск оптимальных условий эксплуатации катализаторов. Согласно мировому опыту [1—3], решение проблемы связано с разработкой кинетических моделей дезактивации катализаторов и внедрением в производство построенных на их основе компьютерных интеллектуальных систем для хранения, анализа информации, а также прогнозирования технологических показателей промышленных каталитических процессов. Повышение эффективности работы катализаторов возможно и экономически целесообразно за счет оптимизации режимов эксплуатации установок.

В статье приводятся результаты моделирования промышленного каталитического процесса дегидрирования высших парафинов С<sub>9</sub>-С<sub>14</sub> - ключевой стадии в производстве линейных алкилбензолов. Описаны основные этапы разработки методики для увеличения ресурса катализатора: 1) термодинамический анализ протекающих реакций методами квантовой химии, 2) оценка параметров кинетической модели решением обратной кинетической задачи, 3) выбор уравнения дезактивации катализатора коксом, 4) разработка способа увеличения ресурса катализатора дегидрирования с использованием нестационарной модели на основе количественного учета добавляемой в реактор воды. Оценка адекватности нестационарной кинетической модели реальному процессу выполнена по данным с промышленной установки дегидрирования парафинов.

Ранее предложенная авторами математическая модель процесса дегидрирования высших алканов на платиновом катализаторе [4] учитывала превращение алканов до алкенов и алкадиенов, а также их изомеризацию, дегидроциклизацию и крекинг. Эта модель внедрена и используется на промыш-

Ивашкина Е.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива ИПР ТПУ. Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-34-35. E-mail: IvashkinaEN@rambler.ru

**Францина Е.В.** – аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: evf86@sibmail.com

**Романовский Р.В.** – аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: ravix@sibmail.com, rvr@tpu.ru

**Долганов И.М.** – аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: dolganovim@sibmail.com

**Иванчина Э.Д.** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: ied@zmail.ru

**Кравцов А.В.** – д-р техн. наук, проф., зав. той же кафедрой. Тел.: (3822) 56-46-08, 56-34-35, 56-34-43. E-mail: kravtsov@tpu.ru ленной установке для мониторинга и прогнозирования работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов. Однако дальнейшие исследования показали: чтобы поддержать устойчивое равновесие в реакции коксообразования и гидрирования побочных промежуточных продуктов уплотнения, необходима дифференцированная подача воды, как промотора, в реакционную зону. Но выбранный уровень формализации механизма протекающих реакций при построении этой модели не позволял учесть образование алкенов и алкадиенов с двойной связью в различных положениях. Предположение о термодинамической вероятности протекания реакций изомеризации алканов не учитывало также их превращение в качестве сырьевых компонентов. Уточнение схемы превращений веществ при дегидрировании высших парафинов позволило не только увеличить чувствительность математической модели к составу перерабатываемого сырья и повысить ее адекватность, но и учесть влияние подачи воды в реакционную зону на активность катализатора.

# Разработка математической модели процесса дегидрирования высших парафинов

В основу построения математической модели реактора была положена известная иерархическая структура [5, 6]: молекулярный уровень (термодинамика и кинетика реакций) — зерно катализатора (кинетические уравнения и внутридиффузионные процессы) — слой катализатора (наблюдаемая кинетика и гидродинамика процесса) — технологическая схема (оптимальные условия эксплуатации).

Первым этапом исследований стала оценка термодинамических параметров реакций в ходе процесса и выбор уровня формализации схемы превращений. Для термодинамического расчета процесса дегидрирования высших парафинов  $C_9-C_{14}$  был использован метод квантово-химического моделирования. После анализа возможных методов расчета (полуэмпирические, неэмпирические, DFT, ab initio) было определено, что из широко применяемых полуэмпирических методов для расчета органических молекул наиболее приемлем метод PM3, превосходящий метод MNDO/AM1 по точности предсказываемой энтальпии образования и энергии Гиббса [7]. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Результаты расчетов показали, что реакции ароматизации являются наиболее термодинамически вероятными ( $\Delta G_r \approx -330$  кДж/моль). Протекание реакций изомеризации алканов, образование диенов с куммулированными двойными связями ( $\Delta G_r \approx$  $\approx -5$  кДж/моль) маловероятно. Наличие изомерных алкенов в продукте обусловлено процессами дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье. Все остальные термодинамически вероятные реакции имеют примерно одинаковый изобарно-изотермический потенциал ( $\Delta G_r \approx -70$  кДж/моль). К основным побочным реакциям относится крекинг ( $\Delta G_r \approx -140$  кДж/моль) и коксообразование ( $\Delta G_r \approx$  $\approx -510$  кДж/моль).

На основе расчетов была выбрана схема превращений (рис. 1), включающая представления о механизме каталитической дегидроциклизации алканов, согласно которым ароматизация н-алканов происходит через образование алкенов, алкадиенов и циклоалканов. Такое направление реакции является основным как на оксидных, так и на металлических катализаторах [8]. При этом вещества были объединены в группы псевдокомпонентов по реакционной способности, которая оценивалась по изобарно-изотермическому потенциалу  $\Delta G_r$ . Значения термодинамических параметров внутри одной гомологической группы практически не отличаются друг от друга. Это свидетельствует об одинаковой реакционной способности углеводородов, позволяя объединить их в один псевдокомпонент при формализации схемы превращений. В выбранной схеме 11 групп псевдокомпонентов участвуют в 22 типах химических реакций. Подобный уровень формализации механизма позволил сократить математическое описание протекающих реакций и время решения составленных для них уравнений материального и теплового баланса, а также сохранить чувствительность относительно сырьевых компонентов и информативность относительно продуктов протекающих реакций.

Кинетическая модель процесса, построенная на основе формализованной схемы, и кинетические параметры реакций представлены в табл. 2, 3. Значения констант скоростей реакций были получены решением обратной кинетической задачи. При наличии данных о составе сырья и продуктов процесса дегидрирования углеводородов и условий его проведения (температура, давление, скорость подачи сырья в реактор) определяются константы скоростей реакций с точки зрения минимума функционала:

$$\Phi[K(x,t)] = \sum_{l} [C(x,t) - z_1(x,t)]^2,$$

где  $z_1(x,t)$  — функция распределения состава продукта, наблюдаемая в одном эксперименте; C(x,t) — распределение концентраций углеводородов в момент времени *t*, рассчитанное по уравнениям модели; *x* — порядковый номер углеводорода; *t* — время.

При этом значения констант скоростей являются эффективными, так как учитывают процессы тор-



**Рис. 1.** Формализованная схема превращения углеводородов С<sub>9</sub>–С<sub>14</sub>:  $k_1 - k_{22}$  – константа скорости соответствующей реакции

#### Таблица 1

Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе дегидрирования высших	(
углеводородов С <sub>9</sub> -С <sub>14</sub> (7 = 753 К, <i>P</i> = 0,20 МПа)	

House		Изменение	Изменение	Изменение
помер	Реакция	энергии Гиббса,	энтальпии, <i>∆Н<sub>r</sub>,</i>	энтропии, $\Delta S$ ,
реакции		$\Delta G_{rr}$ кДж/моль	кДж/моль	кДж∕(моль∙К)
1	Алкан $\leftrightarrow$ алкен-1 + H <sub>2</sub>	-47,94	49,89	0,13
2	Алкан $\leftrightarrow$ алкен-2( $n$ ) + H <sub>2</sub>	-70,34	33,04	0,14
3	Алкен-2( $n$ ) $\leftrightarrow$ алкадиен (кумм) + H <sub>2</sub>	-5,44	90,37	0,13
4	Алкен-2( $n$ ) $\leftrightarrow$ алкадиен (сопр) + H <sub>2</sub>	-69,26	32,49	0,14
5	Алкен-2( <i>n</i> ) ↔ алкадиен (изол) + Н <sub>2</sub>	-47,69	49,89	0,13
6	Алкен-1 ↔ алкадиен (кумм) + Н <sub>2</sub>	-8,28	78,56	0,13
7	Алкен-1 ↔ алкадиен (сопр) + Н <sub>2</sub>	-67,49	29,59	0,13
8	Алкен-1 ↔ алкадиен (изол) + Н <sub>2</sub>	-47,29	49,92	0,13
9	Изоалкан — изоалкен + Н <sub>2</sub>	-81,14	24,50	0,14
10	Изоалкен ↔ изоалкадиен + Н <sub>2</sub>	-67,91	33,38	0,14
11	Алкен ↔ изоалкен	-2,27	0,94	0,0009
12	Алкан ↔ изоалкан	3,06	2,51	0,0009
13	Алкан ↔ циклоалкан + Н <sub>2</sub>	-64,21	-33,12	0,04
14	Алкан — арен + $4H_2$	-331,21	-58,68	0,36
15	Алкен ↔ циклоалкан	-7,86	-64,51	-0,07
16	Алкен — арен + $3H_2$	-289,29	-90,07	0,27
17	Циклоалкан — арен + $3H_2$	-333,12	-25,52	0,36
18	Алкадиен — арен + $2H_2$	-251,07	-137,45	0,15
19	Изоалкан — циклоалкан + Н <sub>2</sub>	-76,48	-37,15	0,05
20	Изоалкан — арен + 4 $H_2$	-353,6	-49,66	0,40
21	Изоалкен — арен + $3H_2$	-289,56	-67,64	0,30
22	Изоалкен — циклоалкан	-12,44	-55,13	-2,04
23	Алкан — продукты крекинга	-137,77	84,03	1,05
24	Алкен — продукты крекинга	-137,76	84,05	0,14
25	Алкадиен — продукты крекинга	-137,22	83,26	0,17
26	Изоалкан — продукты крекинга	-138,74	84,39	0,16
27	Изоалкен — продукты крекинга	-140,03	81,69	0,16
28	Изоалкадиен — продукты крекинга	-137,75	98,31	0,16
29	Арен — продукты коксообразования	-510,66	-425,15	0,56
30	Алкен — продукты коксообразования	-508,64	-423,12	0,56
31	Алкадиен $ ightarrow$ продукты коксообразования	-509,35	-424,17	0,56

можения и отличаются от «истинных» наличием знаменателя

$$K_{j}^{j\phi} = \frac{K_{0j}e - \frac{E_{j}}{RT}}{1 + B_{H_{2}}P_{H_{2}} + B_{i}P_{i}},$$

где  $E_j$ — энергия активации, оцененная по формулам Баландина и Сабо;  $B_{H_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $B_i$ ,  $P_i$ — адсорбционные коэффициенты и парциальные давления водорода и *i*-го компонента в смеси соответственно.

В табл. 2 приводятся кинетические параметры для нанесенного платинового катализатора, ис-

Таблица 2	
Значения основных кинетических параметров процесса дегидрирования высших парафинов С <sub>9</sub> .	-C <sub>14</sub>

Константа скорости реакции	Значение эффективной константы скорости реакции	Константа скорости реакции	Значение эффективной константы скорости реакции
k <sub>1</sub>	4,1556 c <sup>-1</sup>	k <sub>12</sub>	1,79·10 <sup>−5</sup> c <sup>−1</sup>
k <sub>2</sub>	4,1556 c <sup>-1</sup>	k <sub>13</sub>	1,63·10 <sup>-6</sup> c <sup>-1</sup>
k <sub>3</sub>	0,0031 c <sup>-1</sup>	k <sub>14</sub>	0,0007 c <sup>-1</sup>
k <sub>4</sub>	0,0020 c <sup>-1</sup>	k <sub>15</sub>	2,67·10 <sup>-6</sup> c <sup>-1</sup>
k <sub>5</sub>	0,0033 c <sup>-1</sup>	k <sub>16</sub>	0,0007 c <sup>-1</sup>
k <sub>6</sub>	3,3·10 <sup>−7</sup> c <sup>−1</sup>	k <sub>17</sub>	13,7602 м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
k <sub>7</sub>	3,14·10 <sup>−13</sup> c <sup>−1</sup>	k <sub>18</sub>	13,7602 м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
k <sub>8</sub>	0,0001 c <sup>-1</sup>	k <sub>19</sub>	0,0097 м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
k <sub>9</sub>	1,34·10 <sup>−9</sup> c <sup>−1</sup>	k <sub>20</sub>	0,0081 м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
k <sub>10</sub>	0,0013 c <sup>-1</sup>	k <sub>21</sub>	0,0031 c <sup>-1</sup>
k <sub>11</sub>	6,68·10 <sup>−8</sup> c <sup>−1</sup>	k <sub>22</sub>	0,0077 м <sup>3</sup> ·с <sup>−1</sup> ·моль <sup>−1</sup>

пользуемого на промышленной установке. Носителем является  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, массовая доля платины в составе катализатора 0,92 %.

При составлении модели реактора и определении кинетических параметров описываемых реакций необходимо оценить влияние внутридиффузионных осложнений на процесс. Модуль Тиле и фактор эффективности использования внутренней поверхности зерна катализатора зависят от геометрических характеристик катализатора и константы скорости рассматриваемой реакции [9].

В данном случае фактор эффективности и модуль Тиле рассчитывали для зерна катализатора сферической формы. Результаты расчета показали, что модуль Тиле для реакций дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов остается довольно высоким. Максимальная степень использования зерна катализатора для данных реакций наблюдается при массовом содержании кокса 0,27 %. При этом фактор эффективности составляет около 50 %. Таким образом, реакции дегидрирования парафинов и олефинов, а также реакции дегидроциклизации изопарафинов протекают в переходной области. В этом случае скорость реакции рассчитывается с учетом внутридиффузионных осложнений, как наблюдаемая величина. Модуль Тиле реакций изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов значительно меньше единицы. Степень использования зерна катализатора для

таких реакций достигает 99 %. Следовательно, реакции изомеризации парафинов, гидрокрекинга и дегидроциклизации диолефинов протекают в кинетической области.

Для оценки внешнедиффузионных осложнений и обоснования выбора модели реактора были рассчитаны значения теплового и диффузионного критерия Пекле. Расчеты показали (Pe = = 2494), что конвективные потоки переноса тепла и вещества в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными и гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается. На основании этого при моделировании предполагалось, что внешнедиффузионные осложнения отсутствуют.

Общий вид уравнений математической модели процесса дегидрирования с учетом теплового баланса выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^N r_j, i = 1...M, j = 1...N, \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^N (\Delta H_j r_j)}{c_p \rho}, \end{cases}$$

где G — часовой расход сырья, м<sup>3</sup>/ч;  $C_i$  — концентрация *i*-го углеводорода, моль/м<sup>3</sup>; V — объем катализатора, м<sup>3</sup>;  $r_j$  — скорость *j*-й реакции, моль/м<sup>3</sup>·ч; z — «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катали-

Группа веществ	Зависимость концентрации веществ от времени		
Парафины	$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}}}{dt} = -k_1C_{C_nH_{2n+2}(H-aTKaH)} + k_{17}C_{C_nH_{2n}(aTKeH-1)}C_{H_2} - k_2C_{C_nH_{2n+2}(H-aTKaH)} + k_{17}C_{C_nH_{2n}(aTKH-1)}C_{H_2} - k_2C_{C_nH_{2n+2}(H-aTKAH)} + k_{17}C_{C_nH_{2n}(aTKH-1)}C_{H_2} - k_{17}C_{C_nH_{2n+2}(H-aTKAH)} + k_{17$		
	+ $\kappa_{18}$ C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> (anken-2(n))CH <sub>2</sub> - $\kappa_{6}$ C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ( $\sum$ ankah) - $\kappa_{7}$ C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ( $\sum$ ankah) - $\kappa_{11}$ C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ( $\sum$ ankah)		
Изопарафины	$\frac{dC_{C_nH_{2n+2}}}{dt} = -k_4 C_{C_nH_{2n+2}(\mu_{30a,1}\kappa_{aH})} - k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum a,1\kappa_{aH})} - k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum a,1\kappa_{aH})} - k_{11} C_{C_nH_{2n+2}(\sum a,1\kappa_{aH})}$		
Олефины-1	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_1 C_{C_nH_{2n+2}(H-a\pi)} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(a\pi)} - k_{17} C_{C_nH_{2n}(a\pi)} + k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(H-a\pi)} C_{H_2} - k_{9} C_{C_nH_{2n}(2\pi)} - k_{12} C_{C_nH_{2n-2}(L-a\pi)} - k_{15} C_{C_n$		
Олефины-2( <i>n</i> )	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_2 C_{C_nH_{2n+2}(n-a\pi kaH)} - k_{18} C_{C_nH_{2n}(a\pi keH-2(n))} C_{H_2} - k_{21} C_{C_nH_{2n}(a\pi keH-2(n))} - k_{19} C_{C_nH_{2n}(\sum a\pi keH)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum a\pi keH)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum a\pi keH)} + k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(n-a\pi kagueH)} C_{H_2}$		
Изоолефины	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_4 C_{C_nH_{2n+2}(\mu_{30a,nkaH})} - k_5 C_{C_nH_{2n}(\mu_{30a,nkeH})} + k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(\mu_{30a,nka,nH})} C_{H_2} - k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum a,nkeH)} - k_{12} C_{C_nH_{2n}(\sum a,nkeH)} - k_{15} C_{C_nH_{2n}(\sum a,nkeH)}$		
Диолефины	$\frac{dC_{C_nH_{2n-2}}}{dt} = k_3 C_{C_nH_{2n}(ankeh-1)} - k_{19} C_{C_nH_{2n-2}(H-ankaqueh)} C_{H_2} + k_{21} C_{C_nH_{2n}(ankeh-2(n))} - k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} - k_{22} C_{C_nH_{2n-2}(H-ankaqueh)} C_{H_2} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} C_{H_2} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} C_{H_2} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} C_{H_2} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ankaqueh)} - k_{16} C_{C_nH_{2n-2}(\sum ank$		
Изодиолефины $\frac{dC_{C_nH_{2n-2}}}{dt} = k_5 C_{C_nH_{2n}(изоалкен)} - k_{20} C_{C_nH_{2n-2}(изоалкадие н)} C_{H_2} - k_{13} C_{C_nH_{2n-2}(\sum aлкадие н)} - k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum a_{n-2}(\sum a_{n-$			
Циклические углеводороды	$\frac{dC_{C_nH_{2n}}}{dt} = k_6 C_{C_nH_{2n+2}(\sum ankaH)} - k_8 C_{C_nH_{2n}(uuknoankaH)}$		
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_{C_nH_{2n-6}}}{dt} = k_8 C_{C_nH_{2n}(\text{циклоалкан})} + k_7 C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{алкан})} C_{\text{H}_2} + k_9 C_{C_nH_{2n}(\sum \text{алкен})} + k_{10} C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{алкадиен})} - k_{14} C_{C_nH_{2n-6}(\text{арен})}$		
Углеводородные газы	$\frac{dC_{\text{продукты крекинга}}}{dt} = k_{11}C_{C_nH_{2n+2}(\sum \text{ алкан})} + k_{12}C_{C_nH_{2n}(\sum \text{ алкен})} + k_{13}C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{ алкадиен})}$		
Кокс	$\frac{dC_{\text{продукты коксообразования}}}{dt} = k_{14}C_{C_nH_{2n-6}(\text{арен})} + k_{15}C_{C_nH_{2n}(\sum \text{алкен})} + k_{16}C_{C_nH_{2n-2}(\sum \text{алкадиен})}$		
Водород	$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_1 C_{C_n H_{2n+2}(H-ankaH)} - k_{17} C_{C_n H_{2n}(ankeH-1)} C_{H_2} + k_2 C_{C_n H_{2n+2}(H-ankaH)} - k_{18} C_{C_n H_{2n}(ankeH-2(n))} C_{H_2} + k_3 C_{C_n H_{2n}(ankeH-1)} - k_{19} C_{C_n H_{2n-2}(H-ankaH)} C_{H_2} + k_{21} C_{C_n H_{2n}(ankeH-2(n))} + k_4 C_{C_n H_{2n+2}(HaoankaH)} - k_{22} C_{C_n H_{2n-2}(H-ankaH)} C_{H_2} + k_5 C_{C_n H_{2n}(HaoankeH)} - k_{20} C_{C_n H_{2n-2}(HaoankaH)} C_{H_2} + k_5 C_{C_n H_{2n}(HaoankeH)} - k_{20} C_{C_n H_{2n-2}(HaoankaH)} C_{H_2} + k_6 C_{C_n H_{2n+2}(\sum ankaH)} + 3k_9 C_{C_n H_{2n}(\sum ankeH)} + 4k_7 C_{C_n H_{2n+2}(\sum ankaH)} + 3k_8 C_{C_n H_{2n}(HaoankaH)} + 2k_{10} C_{C_n H_{2n-2}(\sum ankaH)} + 3k_8 C_{C_n H_{2n}(HaoankaH)} + 2k_{10} C_{C_n H_{2n-2}(\sum ankaH)} + k_{10} C_{C_n H$		
примечание. Начал	тьные условия: $t = 0, t_i = t_{0i}$ , где $i - соответствующии углеводород (алкан, алкен, алкадиен и т.д.).$		

#### Таблица 3 Кинетическая модель процесса дегидрирования н-парафинов

затора, м<sup>3</sup>, z = Gt (приведенное время или параметр тура процесса, К;  $\Delta H_j$  — тепловой эффект реакции, дезактивации); t — время, ч; M — количество ком-понентов; N — количество реакций; T — темпера-плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Начальные и граничные условия:

$$z = 0: C_i = 0, T = T_{\text{Hay}};$$
  
 $V = 0: C_i = C_{i, \text{ BX}}, T = T_{\text{BX}}.$ 

Проверка модели на адекватность показала, что ее можно использовать для оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает 4 % (табл. 4), что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

#### Учет нестационарности процесса при разработке математической модели

Главной чертой кинетических, физико-химических и химико-технологических систем является нелинейность [10]. Нелинейность промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии обусловлена дезактивацией катализатора и, как следствие, нестационарностью протекания химических реакций.

Нестационарность процесса дегидрирования парафинов вызвана двумя факторами: постоянно меняющимися технологическими условиями и закоксовыванием катализатора [11].

В данной работе при описании процесса дезактивации катализатора дегидрирования учитывали снижение его активности за счет отложения на нем коксогенных соединений, что приводит к блокировке активных центров и, соответственно, из-за их неоднородности — к снижению селективности [12].

При описании дезактивации (для определения вида зависимости, связывающей активность с концентрацией кокса  $a = f(C_C)$ ) Рt-катализатора процесса дегидрирования высших углеводородов были сделаны следующие допущения:

1. Образование кокса в процессе дегидрирования происходит по механизму «компенсированного распада» через «ряд промежуточных полуразрушенных форм углеводорода» вплоть до углерода, способного внедряться в приповерхностный слой металла или графитизироваться. Данный механизм характерен для металлов платиновой группы [12].

2. Для описания дезактивации можно воспользоваться моделью бесконечного коксообразования, когда рост коксовых отложений возможен на всей их поверхности [11].

Поскольку исследуемый катализатор является нанесенным (платина нанесена на оксид алюми-

#### Таблица 4

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования высших парафинов C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> (*T* = 753 K, *P* = 0,20 МПа, фактор эффективности 80 %)

Компонент	Конце компонен	Погрешность расчета, %	
	Расчет Эксперимент		
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксо- образования	55,72·10 <sup>-3</sup>	55,94·10 <sup>-3</sup>	0,40
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77
Водород	93,83	94,06	0,25

ния), данное допущение сделано для того, чтобы при моделировании не учитывать различие скоростей образования кокса на металлических и кислотных центрах катализатора. Сделанное допущение позволяет признать эти скорости равными.

Дериватографический анализ катализатора (см. рис. 2) показал: на его поверхности образуется кокс аморфной структуры, что является промежуточной формой при образовании графитообразного кокса.

После обработки экспериментальных данных с учетом сделанных допущений выявилась зависимость активности катализатора дегидрирования от концентрации кокса на его поверхности, которая и была заложена в математическую модель процесса:

$$a_j = \exp(-b_j C_C),$$

где  $a_j$  — активность катализатора, 0...1;  $b_j$  — кинетический коэффициент дезактивации *j*-реакции,  $j = 1 \div 22$  (см. рис. 1),  $C_C$  — концентрация кокса, мас.%.

Правильность разработанной нестационарной модели процесса, включающей модель дезактивации, оценивали сравнением расчетных концентраций компонентов продуктовой смеси с данными лабораторных измерений на конец сырьевого цикла.



**Рис. 2.** Дериватограмма платинового катализатора дегидрирования высших углеводородов C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub>. Массовая доля Pt – 0,92 %, носитель – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Концентрация кокса на конец цикла, рассчитанная на модели и полученная с использованием метода дериватографии, совпадают с точностью до 0,01 %.

#### Анализ влияния подаваемой воды на процесс

Широко известным способом повышения эффективности промышленных процессов дегидрирования парафинов является подача воды или водяного пара в реакционную зону как инертных разбавителей или для снижения количества кокса, образующегося на поверхности катализатора [13, 14]. В связи с этим вторым фактором, приводящим к нестационарности процесса, является периодическая подача воды в реактор дегидрирования. Причем оптимальное количество подаваемой в реактор воды должно обеспечивать устойчивое равновесие реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения и увеличиваться с повышением температуры, а также концентрации диолефинов. Кроме того, количество подаваемой воды зависит от типа катализатора и углеводородного состава сырья и рециркулирующего водородсодержащего газа.

Анализ экспериментальных данных, полученных на промышленной установке дегидрирования, показал, что существует зависимость оптимального количества воды от температуры. Причем отклонения от этого оптимального значения как в бо́льшую, так и в меньшую сторону ухудшают качество получаемого продукта.

С использованием разработанной математической модели, учитывающей нестационарность протекания процесса дегидрирования парафинов, последовательно рассматривались возможные варианты действия воды на процесс дегидрирования и на основании проведенных расчетов предложена методика определения оптимальной динамики подачи воды в реактор в зависимости от температуры процесса. Предложенная методика была программно реализована и внедрена на установке производства синтетических моющих средств.

#### Вода как инертный разбавитель системы

Как показали результаты расчета, конверсию процесса можно увеличить, повышая температуру или количество подаваемой воды (рис. 3). Однако, как следует из результатов расчета термодинамики данного процесса, чтобы повысить конверсию парафинов в олефины разбавлением сырьевой смеси водой, ее количество должно быть существенно больше, чем предусмотренное в данной технологии (подается  $4 \pi/4$  воды, что соответствует разбавлению сырье : вода = 20 : 1).

## Вода как реагент в реакции гидрирования коксогенных структур

В данной работе было проверено предположение, что вода может действовать как реагент в реакции гидрирования промежуточных коксогенных структур (КГС). Термодинамические расчеты реакции гидрирования графитообразного кокса водой до СО и СО<sub>2</sub> показали, что при  $t_{cp} = 470$  °C ( $\approx 750$  K) и p = 0,2 МПа эта реакция не протекает (конверсия кокса составляет приблизительно 0,05 и 0,87 % со-



**Рис. 3.** Зависимость конверсии парафина в олефин от температуры процесса при различном разбавлении сырья водой

Без воды (1), сырье/вода 1/1 (2), 1/5 (3), 1/10 (4), 1/15 (5), 1/20 (6)

#### Инженерные проблемы. Эксплуатация и производство

ответственно). Однако графитообразный кокс образуется ступенчато по реакции поликонденсации из аморфного кокса, представляющего собой в первом приближении структуру замещенного алкилбензола. Ранее при исследовании кинетики коксообразования в ходе реакции дегидрирования высших парафинов [15] было установлено, что структура аморфного кокса не имеет определенного состава и характеризуется в основном соотношением количества атомов водорода к углероду, называемым индексом водорода, значение которого колеблется от 0,2 до 2. Для данного процесса было высказано предположение, подтвержденное результатами дериватографического анализа проб катализатора (см. рис. 2), что состав аморфного кокса соответствует формуле CH<sub>0.5</sub>.

Далее рассматривались возможности протекания реакции гидрирования аморфного кокса водой с учетом принятого для него состава. В качестве модели КГС с указанным соотношением углерода к водороду (CH<sub>0,5</sub>) выбрана структура, представленная на рис. 4.

Методами квантово-химического моделирования проведен термодинамический анализ реакции конверсии коксогенной структуры водой. Для реакции  $C_{28}H_{14} + 28H_2O = 28CO + 35H_2$  рассчитаны термодинамические характеристики при средней температуре процесса. Рассчитанное значение энергии Гиббса ( $\Delta G_r = -2100$  кДж/моль) указывает на возможность протекания данной реакции при заданных технологических условиях процесса дегидрирования.

Для рабочего температурного интервала от 723 до 773 К была рассчитана константа равновесия реакции и степень конверсии коксогенной структуры водой (рис. 5).



Рис. 4. Модель коксогенной структуры



**Рис. 5.** Зависимость конверсии реакции гидрирования коксогенных структур от температуры процесса

Как видно из полученных данных, увеличение рабочей температуры процесса снижает конверсию реакции гидрирования кокса водой, следовательно, скорость накопления кокса увеличивается, что приводит к большему его отложению на катализаторе и является нежелательным. Для решения этой проблемы было предложено повышать подачу воды в ходе реакционного цикла, поддерживая тем самым конверсию аморфной КГС на максимально возможном уровне, что позволит снизить коксонакопление и продлить срок службы катализатора. Исходя из этого разработана методика расчета оптимального количества подаваемой в реактор воды, основанная на необходимости поддерживать конверсию реакции гидрирования КГС водой во всем интервале температур постоянной и равной значению, соответствующему первоначальному. Тогда отношение константы равновесия при изменении температуры к константе равновесия при начальной температуре должно быть равно 1:

$$\begin{split} \frac{K_{i+1}}{K_1} = & \left(\frac{n_{\text{CO}(i+1)}^*}{n_{\text{CO}(i)}^*}\right)^{63} \left(\frac{n_{i\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{CO}(i)}^*}{n_{\text{H}_2\text{O}(i+1)} - n_{\text{CO}(i+1)}^*}\right)^{28} \times \\ & \times \left(\frac{n_{i\text{H}_2\text{O}} + 1,25n_{\text{CO}(i)}^*}{n_{\text{H}_2\text{O}(i+1)} + 1,25n_{\text{CO}(i+1)}^*}\right)^{35} = 1, \end{split}$$

где  $K_{i+1}$  — константа равновесия при  $T_{i+1}$ ,  $\Pi a^{21}$ ;  $K_1$  — константа равновесия при  $T_1$ ,  $\Pi a^{21}$ ;  $n_{H_2O(i+1)}$  — начальное количество вещества  $H_2O$  при  $T_{i+1}$ , моль;  $n_{iH_2O}$  — начальное количество вещества  $H_2O$  при  $T_1$ , моль;  $n_{CO(i+1)}^*$  — равновесное количество вещества СО при  $T_{i+1}$ , моль;  $n_{CO(i)}^*$  — равновесное количество вещества СО при  $T_{i+1}$ , моль;  $n_{CO(i)}^*$  — равновесное количество вещества В вещества СО при  $T_1$ , моль;  $(n_{H_2O(i+1)} - n_{CO(i+1)}^*)$  — равновесное количество вещества  $H_2O$  при  $T_{i+1}$ , моль;  $(n_{iH_2O} - n_{CO(i)}^*)$  — равновесное количество вещества  $H_2O$  при  $T_1$ , моль;  $(n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*)$  — равновесное количество вещества  $H_2$  при  $T_{i+1}$ , моль;  $(n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*)$  — равновесное количество вещества  $H_2$  при  $T_{i+1}$ , моль;  $(n_{H_2O(i+1)} + 1,25n_{CO(i+1)}^*)$  — равновесное количество вещества  $H_2$  при  $T_{i+1}$ , моль;

#### Таблица 5

Динамика коксонакопления при постоянной (4 л/ч) и увеличивающейся (от 4 до 9 л/ч) подаче воды в реактор дегидрирования при загрузке катализатора КД-ЗМ (0,92 мас.% Pt) и фиксированном составе сырья

<i>t,</i> °C	Коксонакопление при увеличивающейся подаче воды		Кокс при постоянной
	подача воды, л/ч	кокс, мас.%	(4 л/ч) подаче воды, мас.%
467	4,00	0,009	0,009
468	4,00	0,302	0,302
469	4,00	0,431	0,431
470	4,00	0,517	0,517
471	4,20	0,521	0,574
472	4,58	0,566	0,623
473	5,01	0,614	0,675
474	5,36	0,653	0,717
475	5,62	0,680	0,747
476	6,04	0,725	0,795
477	6,35	0,757	0,829
478	6,51	0,774	0,847
479	6,87	0,810	0,886
480	7,28	0,849	0,929
481	7,50	0,871	0,951
482	7,74	0,893	0,976
483	8,00	0,917	1,001
484	8,28	0,943	1,029
485	8,59	0,971	1,058
486	8,93	1,001	1,090

 $(n_{iH_{2O}} + 1,25n^{*}_{CO(i)})$  — равновесное количество вещества H<sub>2</sub> при  $T_1$ , моль.

Подбор начального количества подаваемой воды в реакционную зону  $n_{\text{H}_2\text{O}(i+1)}$  при температуре  $T_{i+1}$ проводился из условия выполнения указанного выше равенства.

С использованием разработанной методики были проведены расчеты и выданы рекомендации по подаче воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса (табл. 5).

При изменении типа загруженного катализатора и углеводородного состава перерабатываемого сырья необходимо проводить корректирующие расчеты на программе для определения оптимальной динамики подачи воды в реактор дегидрирования, так как количество кокса, образующегося на поверхности катализатора, сильно зависит от состава перерабатываемого сырья (рис. 6).

Рассчитанная на модели оптимальная динамика подачи воды в реактор увеличивает ресурсоэффективность технологии дегидрирования высших углеводородов  $C_9-C_{14}$  за счет уменьшения процесса дезактивации и, соответственно, продления срока службы катализатора. Для текущего рабочего цикла оптимальная динамика подачи воды с 4 л/ч при начальной температуре 740 К до 9 л/ч



**Рис. 6.** Динамика коксонакопления при разных составах сырья



**Рис. 7.** Темпы коксонакопления на поверхности катализатора дегидрирования при постоянной (1) и увеличивающейся (2) подаче воды



**Рис. 8.** Темпы подъема температуры в реакторе дегидрирования при постоянной (1) и увеличивающейся (2) подаче воды

при конечной температуре 760 К позволит увеличить его длительность до 390 дней по сравнению с постоянной подачей воды в реактор, при которой длительность рабочего цикла составляет 320 дней (см. рис. 7, 8).

#### Выводы

1. Разработана математическая модель процесса дегидрирования высших парафинов, учитывающая образование олефинов с различным положением двойной связи, диолефинов с сопряженными и изолированными связями, углеводородов циклической структуры.

2. Установлено, что подаваемая в процессе вода действует как реагент в реакции гидрирования образующегося аморфного кокса.

3. Разработана и программно реализована методика расчета оптимальной динамики подачи воды в реактор дегидрирования, позволяющая повысить ресурсоэффективность технологии в целом.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». Гос. контракт № 14.740.11.0548.

#### Литература

- 1. *Слинько М.Г., Тимошенко В.И.* // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 3—9.
- 2. Lahiri S.K., Khalfe N., Lenka C., Al-Balyaa M. // Нефтегазовые технологии. 2008. № 7. С.71—77.
- 3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Кос-

*тенко А.В., Юрьев Е.М., Бесков В.С. //* Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41–46.

- 4. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Францина Е.В., Романовский Р.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 21–26.
- 5. Слинько М.Г., Сахаровский Ю.А. // Катализ в промышленности. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2002. № 1. С. 3—8.
- 6. *Кальнер В.Д.* Из истории катализа. Москва: Калвис, 2005. 568 с.
- Бузько В.Ю., Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Рамазанова Д.Н. // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. № 4. С. 618—624.
- Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. Киев: Наукова думка, 1981. 328 с.
- 9. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
- Слинько М.Г. // Катализ в промышленности. 2006. № 1. С. 21–27.
- 11. *Островский Н.М.* Кинетика дезактивации катализаторов. Москва: Наука, 2001.
- 12. *Буянов Р.А.* Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 334 с.
- Pat. 3907921 (US) Water injection in a dehydrogenation process / Hoatson Jr. II, James Erickson Robert Page William R. W. H., 09.23.1975.
- Pat. 7687676 B1 (US) Dehydrogenation process with water and temperature control / Christopher J. Vogel, Dean E. Rende, Andrea G. Bozzano, Paul G. Wing, 30.03.2010.
- Мартьянова С.К., Гайдай Н.А., Костюковский М.М., Киперман С.Л., Шашкин Д.П. // Кинетика и катализ. 1982. Том XXIII. Вып. 4. С. 907—912.

UDK 662.611, 66.097.3

© 2012 г. **О. Buchneva**<sup>1</sup>, **I. Rossetti**<sup>1</sup>, **A. Kryukov**<sup>2</sup> PEROVSKITE-LIKE CATALYSTS FOR THE CATALYTIC FLAMELESS COMBUSTION OF METHANE

<sup>1</sup> Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università di Milano
 <sup>2</sup> D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

#### Introduction

La-based catalysts with ABO<sub>3</sub> perovskite-like structure [1–4] have been proposed as a valid alternative for the low temperature catalytic flameless combustion of methane (CFC). Indeed, perovskite catalysts combine low cost, thermo-chemical stability at high operating temperature and satisfactory catalytic activity [5–8]. Interest is growing for these materials because of their interesting transport properties [9–20], such as oxygen mobility, important for their activity as catalysts in the catalytic flameless combustion of methane [18–20] and for solid oxide fuel cells. Transport properties are strongly dependent on the nature of the ions partially substituting for La<sup>3+</sup> [19] as well as on the preparation procedure [20].

A common way to tune catalytic activity is the partial substitution of one of the ions constituting the structure, which bring to different cell parameters of the perovskite lattice or the addition of a small amount of noble metals [21-23]. Furthermore, catalytic activity may be improved by the increase of specific surface area of catalysts.

One of the key problems dealing with catalytic conversion of natural gas is the presence of sulphur compounds, added as odorisers in the distribution grid, possibly leading to catalyst poisoning [24–26]. As all heterogeneous processes poisoning start from the adsorption of SO<sub>2</sub> on the surface of the catalysts, which may simply block the active sites or modify their chemical nature. Indeed, once adsorbed, unstable SO<sub>2</sub> surface species can react with activated oxygen, which leads to formation of different sul-

**Buchneva O.V.** – Ph.D. student, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano. Tel.: +7-915-046-46-05. E-mail: buchneva.global@gmail.com

E-mail. buchneva.global@gmail.com

fur species (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and S<sup>2-</sup>) [1]. In addition, prolonged exposure to SO<sub>2</sub> can lead to a complete destruction of the perovskite structure. Doping with noble metals or the introduction of transition metal ions forming stable sulfates (e.g. Ti, Zr, V, Sn, Sr, Ce) in catalyst formulation are possible means to improve the resistance to sulphur poisoning. Rosso et al [5, 27-28] also showed the beneficial role of MgO, which acts as a protective shield, forming stable sulphates and hence competing with the active phase for SO<sub>2</sub> adsorption. Its protective action is however provisional, due to its consumption. In a previous investigation [29] intraframework Sr doping proved an interesting mean to improve catalyst resistance to poisoning, as well as the addition of noble metals, such as Pd or Pt. However, the former method showed beneficial for LaMnO<sub>3</sub> based catalysts, whereas LaCoO<sub>3</sub> showed decreasing activity upon Sr addition, besides being intrinsically less resistant to S poisoning.

In our work we summarise the results of different attempts to modify the perovskite structure to impart higher activity for the catalytic flameless combustion of methane and resistance to sulphur poisoning. For this purpose different series of catalysts were synthesized with schematic formula  $La_{1-x}A_xMeO_3$ , were A = Sr, Ce, Ag; Me = Co, Mn; x = 0.05; 0.1; 0.2. In addition, samples promoted with noble metals were prepared (LaMeO<sub>3</sub> + 0.5 % NM were Me = Co, Mn; NM = Pt, Pd, Ag). Two preparation procedures have been followed: the traditional sol-gel method compared with flame pyrolysis (FP, [2–4]), leading to nanostructured catalysts.

#### **Experimental part**

#### 2.1. Samples preparation

Since only partial Ag incorporation in the LaMeO<sub>3</sub> lattice can be reached (vide infra), the formula  $La_{1-x}Ag_xMeO_3$ 

**Rossetti I.** – PhD, Senior researcher, Dip. Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano. Tel.: +39-02-50314059. E-mail: ilenia.rossetti@unimi.it

Kruykov A.Y. – Candidate of science, researcher, Mendeleev's University of Chemical Technology of Russia. Tel.: +7-499-978-59-51. E-mail: kruk\_s@mail.ru

should be better represented by y-Ag/La<sub>1-x-y</sub>Ag<sub>x</sub>MeO<sub>3</sub>, where x represents the fraction of Ag incorporated into the perovskite framework, whereas y is the Ag molar fraction in extraframework position. However, to avoid complex notations, the nominal composition only will be used in the following.

#### 2.1.1. Flame pyrolysis

All the precursors solutions were prepared by dissolving in propionic acid (Aldrich, pur. 97 %) salts of the selected metals La(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Aldrich, pur. 99.9 %), Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Fluka, pur. 99 %), Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>× ×4H<sub>2</sub>O (Aldrich, pur. 99 %), Sr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Aldrich, pur. 99 %), Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Aldrich, pur. 99.9 %), Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Fluka, Pd 47 wt.%), Pt(AcAc)<sub>2</sub> (Aldrich, pur. 97 %), Ag(CH<sub>3</sub>COO) in the desired ratio and metal concentration. The FP apparatus has been described in detail elsewhere [30]. Briefly, it consists of a capillary tube (inner diameter 0.6 mm) ending in the centre of a vertical nozzle and connected with a syringe pump (Harvard, mod. 975), feeding the solution of the mixed oxide precursors. The nozzle was co-fed with oxygen (SIAD, purity > > 99.95 %, flow rate 5 L/min), acting both as oxidant and as dispersing agent, able to form micro-droplets of solution. Gas flow rate was regulated by MKS (mod. 1259C) mass flow meters, controlled by a MKS (mod. 247C) control unit. The synthesized nano-particles were collected by means of a 10 kV electrostatic precipitator [31].

#### 2.1.2. Sol-gel method

Appropriate amounts of  $La(NO_3)_3$ · $GH_2O$  (Chem-Spectr, pur. > 98 %), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· $GH_2O$  (Reachem, pur. > > 98 %), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· $GH_2O$  (Reachem, pur. > 98 %) and AgNO<sub>3</sub> (Reachem, pur. 99.95 %) were dissolved in distilled water. Citric acid (Reachem, pur. 99.9 %) was added to the solution as complexing agent with a 1.5:1 molar ratio with respect to the sum of metal cations. After evaporation of the solvent, a bulk powder was obtained, which was consecutively ignited at 300 °C for 1h and at 550 °C and 700 °C for 3h.

#### 2.2. Catalyst characterization

The crystal structure of the prepared samples was determined by X-ray powder diffractometry on a Philips PW3020 diffractometer operating with Cu-K<sub> $\alpha$ </sub> radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å). Patterns were collected in the range 5°  $\leq 2\theta \leq 80^{\circ}$  with  $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$  steps. The patterns obtained were compared with literature data for phase recognition [32]. The surface area of the synthesized powders was measured by N<sub>2</sub> adsorption/desorption at -196 °C on a Mic-



**Fig. 1.** XRD patterns of  $La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_3$  catalysts prepared by flame pyrolysis (1) and sol-gel (2) methods. Reflection of metallic silver indicated with cross ( $\Box$ )



**Fig. 2.** XRD patterns of  $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$  catalysts prepared by flame pyrolysis (1) and sol-gel (2) methods. Reflection of metallic silver indicated with cross ( $\Box$ )



**Fig. 3.** Temperature-Programmed Reduction (TPR) pattern of selected samples:  $FP-LaCoO_3$  (1),  $FP-La_{0.95}Ag_{0.05}CoO_3$  (2),  $FP-LaMnO_3$  (3) and  $FP-La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$  (4)

romeritics ASAP2010 apparatus, after outgassing at 300 °C overnight. Scanning electron miscoscopy (SEM) analysis was carried out on a LEICA LEO 1420 instrument.

Temperature programmed reduction (TPR) was carried out on ca. 0.15 g of catalyst, pretreated in He (40 cm<sup>3</sup>/min) from room temperature up to 800 °C (10 °C/min) and kept for 1h, then presaturated by oxygen in air flow at 750 °C for 1h, by flowing 40 cm<sup>3</sup>/min of 10 vol.% H<sub>2</sub> in He gas mixture and by increasing temperature from r.t. up to

800 °C by 10 °C/min. The analysis was accomplished by on line quadrupolar mass spectrometry, by using the same apparatus described for activity testing.

#### 2.3. Catalytic activity testing

Catalytic activity tests were carried out by means of a continuous quartz tubular reactor on ca. 0.15 g of catalyst, pelletized, ground and sieved to 0.15-0.25 mm particles. Prior to each run, the catalyst was activated in flowing air ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), while increasing temperature by 10 °C/min up to 600 °C, then kept for 1 h. The activity tests were carried out by feeding a mixture composed of 0.34 vol.% CH<sub>4</sub>, 33.3 vol.% air, He balance, while increasing temperature by 10 °C/min from 200 °C up to 600 °C. Gas flow rate was regulated by means of mass flowmeters (Brooks Instruments, mod. 5850) governed by a control unit (Brooks, mod. 0154). The total gas flow rate was 30 ml/min. The outcoming gas was analyzed in line by means of a quadrupolar mass spectrometer (MKS, PPT Residual Gas Analyzer), selecting proper mass fragments.

Catalyst poisoning tests were carried out in the same apparatus at 450 °C by injecting 4 doses of 0.15 mg of tetrahydrothiophene (THT, Fluka, pur. > 97 %) per 1g of catalyst, each group of four injections being defined as cycle (corresponding to 0.6 mg THT per g of catalyst). The catalytic activity was monitored «in operando» during poisoning, by continuously analyzing the relevant mass fragments (CH<sub>4</sub>, THT, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) and plotting them as partial pressure versus time. The data have been further elaborated by calculating the slope of some descriptive lines, indicating the transient response of the catalyst during poisoning, as better detailed in the following. The standard activity test was then repeated after each poisoning cycle.

#### **Results and discussion**

#### 3.1. Catalysts characterization

For the Sr- and Ce-containing catalysts, all the present samples were characterized by high phase purity, since no reflection of extraneous phases has been ever observed for the fresh samples. This indicates dopant incorporation into the framework or at least very high dispersion as small aggregates, whose size was lower than the detection limit of the XRD technique. Peak broadening has been observed for every sample due to the small particles size imparted by the FP preparation technique. Sometimes a bi-modal crystal-size distribution has been observed, i.e. fitting of the reflections described by two overlapping distributions. BET surface area ranged between 43 m<sup>2</sup>/g for LaCoO<sub>3</sub> to 70 m<sup>2</sup>/g for La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>, due to the flash calcination characterising the FP technique, which limits a deep sintering of the powder. No significant correlation was found between surface area and the nature, or the concentration of the various components. The particle size, determined by SEM analysis, was rather uniform and its mean value ranged between 20 and 50 nm.

According to the XRD (Fig. 1) data for all the samples of the  $La_{1-x}Ag_xCoO_3$  series the main phase was the rhombohedral  $LaCoO_3$  (characterized by a double reflection at  $2\theta \approx 33^{\circ}$ ). Typically, the reflections of metallic silver were also observed ( $2\theta \approx 38.1^\circ$ ,  $44.6^\circ$  and  $64.6^\circ$ ), whose intensity increased with increasing Ag loading. This allowed to conclude a low Ag incorporation in the LaCoO<sub>3</sub> framework [33, 34]. Due to poor silver solubility, the lattice parameters of the host perovskite did not change dramatically, i.e. no relevant shift of the maximum reflection was observed for Ag-doped samples when compared with the undoped LaCoO<sub>3</sub>. Silver doping lead to opposite effects on surface area for SG and FP samples. For SG catalysts silver doping led to a slight decrease of specific surface area and increasing crystal size, likely due to silver segregation as separate phase.

For the  $La_{1-x}Ag_xMnO_3$  series a lower specific surface area was obtained with the SG-prepared catalysts than with the FP ones, silver doping increasing the surface area in all cases. However, also in this case no clear relationship between surface area and silver loading was drawn.

According to the XRD data for SG samples the main phase corresponds to rhombohedral (non-stoichiometric) LaMnO<sub>3+ $\delta$ </sub>, whereas for the FP samples the main phase corresponds to monoclinic LaMnO3. Reflections of metallic silver ( $2\theta \approx 38.1^\circ$ , 44.6° and 64.6° were sometimes observed) for the doped samples, with increasing intensity at high Ag loading, in line with the much lower solubility of Ag in the LaMnO3 framework with respect to different dopants, such as Sr [33, 34]. The FP-prepared samples (Fig. 2) showed a small reflection of metallic silver even after 5 % Ag loading, whereas it was almost undetectable for the SG prepared ones. An evident broadening of Bragg's peaks was observed also in this case for the FP samples due to nanostructuring. Regrettably, it was impossible to ascertain whether or not Ag<sub>2</sub>O was present in the perovskite-structured samples, because the main Ag<sub>2</sub>O (1 1 1) reflection ( $2\theta \approx 33^{\circ}$ ) perfectly overlaps the main LaMnO<sub>3</sub> phase.

#### 3.2. Catalytic activity

All the catalysts exhibited a very high activity. Indeed, under the adopted reaction conditions full methane con-

version was attained below 600 °C and carbon dioxide + + water were the only detected products. Mass spectrometric data showed sometimes a small drift of the baseline, which led to uncertain determination of  $T_0$ , i.e. the temperature at which methane conversion started. Hence, the same activity tests were repeated while analysing the effluent gas by gas-chromatography, in order to check data accuracy. The results were comparable within ±10 °C.

The activity data collected on fresh catalysts are presented in Tables 1 and 2.  $T_{50}$  was chosen as the main indicator of activity ( $T_{50}$  = temperature at which 50 % conversion of methane is achieved), the lower is this parameter, the higher is activity. At difference with what reported elsewhere [35], doping at A position for the FP samples did not bring about very significant effects on catalytic activity, i.e.  $T_{50}$  were similar for differently substituted samples, at least within the detection limits of the detection apparatus (vide supra). This is also due to the high catalytic activity of the whole set of samples, which flattens small differences in conversion.

10 % Sr substitution moderately enhanced the activity of Mn-based perovskite and slightly decreased the activity of Co-based one. Further Sr addition in Mnbased perovskite did not show any positive effect on activity. By contrast, Ce<sup>4+</sup>-containing samples may show a  $La_{1-x}Cey \varnothing_{x-v}MeO_3$  formula,  $\varnothing$  being a cationic vacancy formed upon CeO<sub>2</sub> segregation in extraframework position. In our Ce-substituted catalysts  $y \cong x$ , since the reflections of the  $CeO_2$  phase were never detected by XRD. In this case, Ce<sup>4+</sup> in framework position can force an equivalent portion of the trivalent B metal ion to reduce to a formally divalent oxidation state. This usually stabilises the catalyst in reducing atmosphere and makes the formation of oxygen vacancies uneasy. However, Ce can act as oxygen buffer and its own 4+/3+ redox cycle, occurring at temperature near to that of the B metal, can give a contribution to the whole catalytic reaction. By contrast, Sr-doping should lead to the increase of oxygen vacancies concentration, as well as to the increase of the B metal ion formal oxidation state, depending on its nature. The

#### Table 1

Activity data of fresh and poisoned  $La_{1-x}A_xMeO_3$  and  $LaMeO_3 + 0.5 \%$  NM catalysts (after 4 poisoning cycles, if not specified differently).  $T_{50}$  = temperature of 50 % CH<sub>4</sub> conversion;  $Conv_{450 \circ C} = CH_4 \%$  conversion at 450 °C. Activity data for poisoned samples given as residual CH<sub>4</sub> % conversion at 450 °C.  $\Delta$  = activity loss due to poisoning (conversion of fresh sample – residual conversion after the last poisoning cycle) expressed in points %

Sample	Fresh ca	ıtalyst	Poisoned catalyst		A 0/	
Sample	T <sub>50</sub>	Conv <sub>450 °C</sub>	I cycle Conv <sub>450 °C</sub>	Last cycle Conv <sub>450 °C</sub>	$\Delta, \gamma_0$	
LaCoO <sub>3</sub>	449	52.3	43.0	35.7	16.6	
$La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$	453	48	46.6	44.2 <sup>*</sup>	3.78*	
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	447	52.5	53	44.4	8.2	
LaMnO <sub>3</sub>	435	59.4	54.1	49.9	9.5	
La <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	433	59.5	55.5	45.7	13.8	
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	419	70	66.5	63.6**	6.8***	
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	434	60	57.4	53.7**	6.3***	
0.5 % Pt + LaCoO <sub>3</sub>	435	60.4	52.25	40.3	20.1	
0.5 % Pt + LaMnO <sub>3</sub>	426	64.55	67.1	55	9.55	
0.5 % Pd + LaCoO <sub>3</sub>	441	56.7	52.6	35.4	21.3	
0.5 % Pd + LaMnO <sub>3</sub>	445	53	50	41.5	11.5	
* After 5 cycles. ** After 6 cycles.						

\*\*\* After 9 cycles.

#### Table 2

Activity data of fresh and poisoned (4 cycles) $La_{1-x}Ag_xMeO_3$ . $T_{50}$ = temperature of 50 % CH <sub>4</sub> conversion;
Conv <sub>450 °C</sub> = CH <sub>4</sub> % conversion at 450°C. Activity data for poisoned samples given as residual CH <sub>4</sub> % con-
version at 450 °C. $\Delta$ = activity loss due to poisoning (conversion of fresh sample – residual conversion
after the last poisoning cycle) expressed in points %

Sample	Mathad	Fresh catalyst Poisoned catalyst		A 0/		
Sample Method		T <sub>50</sub>	Conv <sub>450</sub> , %	I cycle conv <sub>450</sub> , %	Last cycle conv <sub>450</sub> , %	Δ, 70
LaCoO <sub>3</sub>	FP	450	50	43.0	35.7	14.3
LaCoO <sub>3</sub>	SG	490	30	22.9	17.5	12.5
La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> CoO <sub>3</sub>	FP	457	44.5	32.3	29.1	15.4
La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> CoO <sub>3</sub>	SG	456	46.9	45.0	35.9	11
$La_{0.9}Ag_{0.1}CoO_3$	FP	480	32.9	22.5	21.3	11.6
La <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	SG	482	33.2	22.7	25.8	7.4
La <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	FP	435	58.6	47.3	40.6	18
La <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	SG	480	36.6	17.2	16.7	19.9
LaMnO <sub>3</sub>	FP	435	59	54.1	49.9	9.1
LaMnO <sub>3</sub>	SG	583	7.5	4.0	2.0	5.5
La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub>	FP	427	66	60.5	58	8
La <sub>0.95</sub> Ag <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub>	SG	479	36.3	27.5	17.0	19.3
La <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	FP	395	84	82.0	75.0	9.0
La <sub>0.9</sub> Ag <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	SG	464	43.6	30.1	22.1	21.5
La <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	SG	535	15.4	15.0	14.0	1.4

former effect is more likely with B = Co, though Nakamura et al [36, 37] showed that in some cases oxygen vacancies did not form up to x = 0.4 with B = Mn.

It was reported that catalytic activity of perovskites can be increased through the addition of small amounts of noble metals [23, 38, 39]. This is confirmed by the present data (Table 1) for Co-based perovskites doped with either Pt or Pd. By contrast, for Mn-based catalysts Pt doping led to an activity improvement, while Pd doping decreased methane conversion. Furthermore, as for undoped samples, catalytic activity for Mn-based perovskite was generally a bit higher than for the Co-based ones.

The total activity of silver containing series may be defined by the correlation of 4 factors [40]. Silver incorporation in framework position increases the concentration of lattice defects, which in turn affect oxygen mobility through the framework. This factor improves the intrafacial mechanism of the reaction and the catalytic activity. On the other hand, TPR data (Fig. 3) shown that the reduction temperature of  $\text{Co}^{3+}$  to  $\text{Co}^{2+}$ , represented by the first TPR feature, increased of ca. 50 °C with the FP-prepared  $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$  sample with respect to the undoped catalyst and of further 10 °C for the  $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  SG catalyst, confirming a lower reducibility. It can be noticed the particular shoulder at ca. 530 °C for the latter sample, likely due to the reduction of Ag containing species and present only at high Ag loading. Thus framework silver decreases Co reducibility and lead to slower redox cycle, which in turn lead to a negative effect on activity.

Silver in extraframework position may also play two opposite roles. It was reported in literature [41-44] that silver particle larger then 5 nm show catalytic activity for methane combustion by itself and thereby increase the total activity of the catalyst. By contrast, small silver particle would lead to too strong Ag–O bonds, so decreasing the number of active sites for methane oxidation under mild conditions [44]. This type of silver is catalytically inert and plays the role of inert additive thereby decrease the total activity of catalyst per mass of catalyst loaded. In all particular case one of these factors is prevailing and determines the activity of sample.

Partial substitution of Ag for La led to moderate contribution to activity in the case of Co-based sol-gel samples, an evident improvement of conversion appearing only at low Ag-loading. By contrast, the FP samples showed an activity improvement only with 20 mol.% Ag doping, lower silver addition inducing even negative effects on catalyst performance (Table 2). This can be explained considering the poor Ag incorporation in such samples leading to well dispersed extralattice small Ag particles.

For the Ag doped Mn-based catalysts, the activity of FP-prepared samples was always higher than that of SG-prepared ones with identical nominal composition (Table 2). At the contrary than for cobaltites, the partial substitution of Ag for La led to increasing activity both for SG- and FP-prepared Mn-based catalysts and the catalytic activity always increased with increasing Ag substitution. Another interesting difference with respect to  $La_{1-r}Ag_rCoO_3$  systems is that the partial substitution of  $Ag^+$  for  $La^{3+}$  led to a decrease of the onset temperature of the first reduction peak and enlarged the reducibility range of Mn ions. Indeed, by comparing with Co-based catalysts, a higher solubility of Ag in the manganite framework can be deduced with respect to the cobaltite one, as supported by XRD data. This likely excludes or limits the catalytic effect of extraframework metallic Ag in the Mnbased catalysts. The attention must be then focused on the effect of lattice Ag<sup>+</sup> ions on Mn reducibility and oxygen mobility. The higher Mn<sup>4+</sup> reducibility, witnessed by TPR analysis, improved catalytic activity and the growing Mn<sup>4+</sup> reduction with higher Ag loading showed beneficial to oxygen mobility. This was particularly relevant for the nanosized FP samples, for which a short bulk to surface pathway for framework oxygen is present. The latter feature favours methane oxidation by increasing the availability of bulk oxygen and easing catalyst reoxidation in the second step of the Mars van Krevelen mechanism.

Finally, it should be noticed that the present FP-prepared  $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$  catalyst showed the most active among the wide series of cobaltite and manganese perovskites prepared and tested for this application.

#### 3.3. Resistance to sulphur poisoning

Tetrahydrothiophene (THT) has been selected as poison due to its wide use as odorising agent in the methane distribution grid (where its concentration is ca. 8 ppm). The common poison used in the literature for poisoning tests is SO<sub>2</sub>, because many papers dealing with this topic focus on catalytic mufflers, where exhaust combustion gases are the feeding mixture of the catalytic reactor (muffler). In the present case we concentrated on the use of odorised methane as feed for catalytic combustors and hence we took into consideration also the decomposition mechanism of the S-containing species under operating conditions as near as possible to the operating ones. It should be underlined that this is relevant not only to centralized power generation, but, most of all, to distributed micro-generation, where the natural gas grid provides the feed without the possibility of very efficient pretreatment. A preliminary set of experiments allowed concluding that THT instantly decomposed to SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in the presence of every catalyst at 450 °C. This temperature has been selected because most samples exhibit the highest reaction rate around this value and the conversion curve is very steep, so to magnify the effect of poisoning.

All samples lost part of their initial activity for methane combustion after poisoning (Table 1, 2). However, the degree of activity loss varied considerably with composition. For the estimation of the resistance against poisoning we have chosen to compare methane conversion at 450 °C for the fresh and poisoned samples.

Sr substitution improved the resistance to sulphur poisoning for both Co- and Mn-based perovskites, the resistance increasing with increasing the substitution degree. Sr-doping may force the B site cation to its highest valence state and/or increase the number of oxygen ion vacancies, so increasing the mobility of lattice oxygen. The acid character of a metal ion increases with its oxidation state and therefore the SO<sub>2</sub> bonding with the surface might be weakened. On the other hand, Ce<sup>4+</sup>-substitution showed a different effect. In the case of Co-based perovskites it led to improved resistance to poisoning, while the opposite effect was observed for Mn-containing perovskites. The addition of Ce<sup>+4</sup> brings about a partial reduction of the B ion, i.e. to less acidic B ions.

Among the set of noble metal doped samples 0,5 % Pt/ LaMnO<sub>3</sub> showed the highest resistance to sulphur poisoning. For Mn-based perovskites the resistance was higher than for the Co-based one, as observed for the non-substituted samples (Table 1). However, the most evident effect has been observed after the first poisoning injections, suggesting that noble metals protect the surface sites by reacting more promptly with sulphur [22], Pt doping being more effective than Pd.

For the (La, Ag)  $CoO_3$  series, sol-gel prepared samples seemed a bit more resistant to sulphur addition than

the FP-synthesised ones. Indeed, when comparing the residual conversion at 450 °C after THT injection, the SG samples lost in average one point % of conversion less than the FP samples (Table 2, column  $\Delta$ %). The difference of conversion levels between the fresh and the poisoned samples increased with Ag loading, except for a minimum with La<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> for both the FP and SG preparation methods (-10...-11 points %), up to 20 points % with the highest silver amount. The relatively lower impact of the poison on SG-prepared samples can be explained on the basis of their lower surface area.

For (La, Ag) MnO<sub>3</sub> series silver substitution did not change appreciably the resistance to poisoning for the FP prepared samples (Table 2), methane conversion decreasing by ca. 8–9 points % as for the unsubstituted sample. On the other hand, a higher absolute drop of conversion was visible for the SG-prepared Ag-doped samples with respect to the unsubstituted sample. Nevertheless, due to the very poor catalytic performance of sample SG-LaMnO<sub>3</sub>, the residual activity after poisoning was less than 30 % of the initial value (Table 2).

As already mentioned, silver doping changed the lattice parameters and the properties of the perovskite, but its effect on the resistance to sulphur poisoning is controversial. On one hand, the difference of valence state between La and Ag brings part of  $Mn^{3+}$  to a higher valence state, namely to Mn<sup>4+</sup>, which is more acidic with the consequence above stated. On the other hand, framework  $Ag^+$ substitution increases the amount of oxygen vacancies, as in the case of Co-based perovskites that in turn makes easier SO<sub>2</sub> adsorption. It should be also mentioned that extraframework metallic silver may directly act as a sulphur guard by reacting more promptly with sulphur compounds than the main perovskitic phase. The latter effect showed less sensitive for the present catalysts with respect to the (La, Ag) CoO<sub>3</sub> samples, due to the already mentioned higher solubility of Ag in the manganite structure than in the cobaltite one. However, it may explain why the FP-prepared samples showed much more resistant to sulphur poisoning than the SG ones.

For the SG-prepared samples with low Ag loading, in which silver was mainly in lattice position, the partial oxidation of  $Mn^{3+}$  to  $Mn^{4+}$  helped improving the resistance to poisoning. FP-prepared catalysts, even with a low substitution level, were characterised by a lower Ag incorporation into the lattice with respect to the SG samples, extraframework silver exploiting its beneficial effect as sulphur guard rather than as activity enhancer, since Ag<sup>0</sup> particle size was too small from that point of view.

However, it should be underlined by looking at the present data that Ag showed less effective than Sr from the point of view of catalyst protection against poisoning. With the present Ag-doped samples the main advantage is the improved initial activity of some of them, which leads to satisfactory results even after more or less severe poisoning. Indeed, when the comparison between the activity on fresh and doped samples is carried out by considering the whole activity curve, one may observe that even after poisoning the FP prepared La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> sample showed satisfactory activity, e.g. lower than the undoped FP prepared LaCoO<sub>3</sub>, but higher than the SG prepared one, even when considering the fresh samples. Furthermore, the FP-La<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> sample was still able to convert 75 % of methane at 450 °C after four poisoning cycles, a catalytic performance much better even than that of the fresh FP-LaMnO<sub>3</sub> sample.

#### Conclusions

A set of doped  $La_{1-x}A_xMeO_3$  samples have been prepared by different preparation methods, namely sol-gel and flame pyrolysis, leading to variable surface area and crystal size. Some dopants, like  $Sr^{+2}$  and  $Ce^{+4}$ , showed a good substitution degree for La into the perovskite lattice, while silver incorporation was generally poor. This possibly left extraframework metallic silver, showing its own catalytic activity provided that proper Ag crystal size was reached. However, silver solubility strongly depended on preparation procedure.

All the present perovskite-like catalysts prepared by FP showed good activity for the CFC of methane, the best results being achieved with silver doped Mn-based catalysts (namely  $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$ ). Good results have been also obtained with  $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  and by adding 0,5 wt.% Pt to  $LaMnO_3$  or  $LaCoO_3$ .

Upon sulphur doping, a more or less evident conversion decrease was always observed except upon doping of manganites with  $Sr^{+2}$ . Also noble metals provide some protection, at least after addition of a small amount of sulphur. Silver is not very effective from the point of view of protection against poisoning, but initial improvement of activity leads to a satisfactory results even after poisoning.

#### References

- Zhu Y., Tan R., Feng J., Ji S., Cao L. // Appl. Catal. A 209 (2001) 71.
- Chiarello G.L., Rossetti I., Forni L. // J. Catal. 236 (2005) 251.

#### Катализ и охрана окружающей среды

- Chiarello G.L., Rossetti I., Forni L., Lopinto P., Migliavacca G. // Appl. Catal. B 72 (2007) 218.
- Chiarello G.L., Rossetti I., Forni L., Lopinto P., Migliavacca G. // Appl. Catal. B 72 (2007) 227.
- Rosso I., Saracco G., Specchia V., Garrone E. // Appl. Catal D 40 (2003) 195.
- Rossetti I., Forni L. // Appl. Catal. B: Environmental, 33 (2001) 345.
- Fabbrini L., Rossetti I., Forni L. // Appl. Catal. B: Environmental, 63 (2006) 131.
- Leanza R., Rossetti I., Fabbrini L., Oliva C., Forni L. // Appl. Catal. B: Environmental, 28 (2000) 55.
- Chiba H., Kikuchi M., Kusaba K., Miraoka Y., Syono Y. // Solid State Commun. 99 (1966) 499.
- Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. // Phys. Rev. B 51 (1995) 14103.
- Tokura Y., Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Furukawa N. // J. Phys. Soc. Jpn 63 (1994) 3931.
- Doudin B., Ansermet J-Ph. // Europhys. News 28 (1997)
   14.
- Rettori C., Rao D., Singley J., Kidwell D., Oseroff S.B., Causa M.T., Newmeier J.J., McClellan K.J., Cheong S-W., Schultz S. // Phys. Rev. B 55 (1997) 3083.
- Oseroff S.B., Torikachvili M., Singley J., Ali S. // Phys. Rev. B 1996 (53) 6521.
- Seehra M.S., Ibrahim M.M., Babu V.S., Srinivasan G. // J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 11283.
- 16. Furukawa N. // J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1174.
- Papavassiliou G., Fardis M., Milia M., Simopoulos A., Kallias G., Pissas M., Niarchos D., Ioannidis N., Dimitropoulos C., Dilinsek J. // Phys. Rev. B 55 (1997) 15000.
- Shengelaya A., Guo-meng Zhao, Keller H., Muller K.A. // Phys.Rev.Lett. 77 (1996) 5296.
- Oliva C., Forni L., Pasqualin P., D'Ambrosio A., Vishniakov A.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 355.
- 20. Oliva C., Forni L. // Catalysis Commun. 1 (2000) 5.
- Song K.-S., Cui H.X., Kim S.D., Kang S.-K. // Catal. Today. 1999 (47) 155.
- Koponen M.J., Venäläinen T., Suvanto M., Kallinen K., Kinnunen T-J.J., Härkönen M., Pakkanen T.A. // J. Molec. Catal. A 258 (2006) 246.
- 23. Peca M.A., Fierro J.L.G. // Chem Rev. 101 (2001) 1981.

- 24. Voorhoeve R.J.H., Trimble L.E., Khattak C.P. // Mat. Res. Bull., 9 (1974) 655.
- 25. *Wan L.* in «Properties and applications of the Perovskitetype oxides», Tejuca G., Fierro J.L.G. (Eds.). Marcel Dekker, New York, 1993, 145.
- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. // Advances in Catal., 36 (1989) 237.
- 27. Rosso I., Garrone E., Geobaldo F., Onida B., Saracco G., Specchia V. // Appl. Catal. B: Environmental, 34 (2001) 29.
- Rosso I., Garrone E., Geobaldo F., Onida B., Saracco G., Specchia V. // Appl.Catal. B: Environmental, 30 (2001) 61.
- Rossetti I., Buchneva O., Biffi C., Rizza R. // Appl. Catal. B: Environmental, 89 (2009) 383.
- Chiarello G.L., Rossetti I., Lopinto P., Migliavacca G., Forni L. // Catal. Today, 117 (2006) 549.
- Giacomuzzi R.A.M., Portinari M., Rossetti I., Forni L. // Stud. Surf. Sci. Catal., A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds). Vol. 130, Elsevier, Amsterdam, 2000, 197.
- Selected Powder Diffraction Data, Miner. DBM (1-40), J.C.P.D.S., Swarthmore, PA, 1974–1992.
- Machocki A., Ioannides T., Stasinska B., Gac W., Avgouropoulos G., Delimaris D., Grzegorczyk W., Pasieczna S. // J. Catal., 227 (2004) 282.
- Kucharczyk B., Tylus W. // Appl. Catal. A: General, 335 (2008) 28.
- 35. Leanza R., Rossetti I., Fabbrini L., Oliva C., Forni L. // Appl. Catal. B: Environmental, 28 (2000) 55.
- 36. Nakamura T., Misono M., Yoneda Y. // J. Catal. 83 (1983) 151.
- Nakamura T., Misono M., Yoneda Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn 55 (1982) 394.
- Tanaka H., Misono M. // Curr. Opin. Solid State Mater Sci 5 (2001).
- Koponen M.J., Suvanto M., Pakkanen T.A., Kallinen K., Kinnunen T-J.J., Härkönen M. // Solid State Sci 7 (2005) 7.
- Buchneva O., Rossetti I., Biffi C., Allieta M., Kryukov A., Lebedeva N. // Appl. Catal. A 370 (2009) 24.
- 41. Engelhardt H.A., Menzel D. // Surf. Sci., 57 (1976) 591.
- 42. Prince K.C., Bradshaw A.M. // Surf. Sci. 126 (1983) 49.
- 43. Anderson K.L., Plischke J.K., Vannice M.A. // J. Catal., 128 (1991) 148.
- Kundakovic L., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. A: General, 183 (1999) 35.

УДК 662.611, 66.097.3

### ПЕРОВСКИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО БЕСПЛАМЕННОГО СЖИГАНИЯ МЕТАНА

© 2012 г. **О.** Бучнева<sup>1</sup>, И. Россети <sup>1</sup>, А. Крюков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кафедра физической химии и электрохимии, Миланский университет <sup>2</sup> Российский химико-технический университет им. Д.И. Менделеева

В работе предложено решение экологической проблемы беспламенного сжигания метана по термокаталитической технологии.

Каталитическое беспламенное сжигание (КБС) метана имеет преимущества по сравнению с обычным сжиганием: сопровождается меньшим выделением загрязняющих агентов (не окисленные углеводороды, СО и оксиды азота); обеспечивает полную конверсию метана при более низкой температуре. Традиционно используемые в промышленности катализаторы, основанные на благородных металлах, таких, как платина и палладий, обеспечивают высокую активность, однако являются дорогостоящими и, кроме того, имеют низкую термо- и химическую стабильность. Альтернативой могут быть лантановые катализаторы с перовскитной структурой (АВО<sub>3</sub>). Они обходятся дешевле, имеют бо́льшую стабильность и термостойкость при рабочей температуре и удовлетворительной активности. Несмотря на это, до сих пор остаются нерешенными проблемы, ограничивающие широкое промышленное применение этих катализаторов. Одной из таких проблем является чувствительность перовскитов к различным каталитическим ядам и в первую очередь к серосодержащим соединениям. В настоящее время механизм отравления лантановых перовскитных катализаторов изучен и представлен в литературе недостаточно.

Частичное замещение металлов кристаллической решетки перовскитов является одним из важнейших путей регулирования каталитической активности. Из литературы известно о многих исследованиях по изучению влияния замещения части лантана на другие металлы с валентностью II и IV.

В наши дни много внимания уделяется катализаторам, характеризующимся наноразмерами частиц. Уменьшение размера последних приводит в увеличению удельной поверхности и дефектам кристаллической решетки, что облегчает подвижность кислорода в ней, повышая активность катализатора. В работе представлена сконструированная авторами установка для получения перовскитных смешанных оксидов методом пламенного пиролиза. Основной узел установки — специальная горелка, в которую подается кислород и органический раствор прекурсоров. Топливом для образовавшегося пламени является органический растворитель. Перовскиты, синтезированные данным способом, имеют высокую степень чистоты, малые размеры частиц, развитую удельную поверхность (в некоторых случаях больше 100 м<sup>2</sup>/г; для сравнения: традиционный золь-гель метод позволяет получать перовскиты с удельной поверхностью порядка 10 м<sup>2</sup>/г). Кроме того, высокая температура синтеза гарантирует достаточную термостабильность получаемых образцов.

Методом пламенного пиролиза была приготовлена серия образцов, отвечающих общей формуле  $La_{1-x}A_xMeO_3$ , где A = Ce, Sr, Ag; Me = Mn, Co, x = 0; 0,1; 0,2. Образцы исследовались как в чистом виде, так и с добавлением благородных металлов (Pt, Pd и Ag). Серебросодержащие перовскиты были приготовлены традиционным золь-гель методом. Каталитическая активность определялась методом массспектрометрии. Особое внимание обращалось на устойчивость образцов к серосодержащим соединениям. В качестве отравляющего агента был выбран тетрагидротиофен, часто применяемый в промышленности как одорант для природного газа.

Как и ожидалось, катализаторы, полученные пламенным пиролизом, имели высокую степень чистоты; на XRD спектрах отсутствовали пики, свойственные индивидуальным оксидам металлов, входящим в структуру перовскита. Исключение составили серии катализаторов с добавлением серебра. Вследствие низкой растворимости серебра в кристаллической решетке в спектре присутствовали пики индивидуального серебра даже при добавлении его минимальной концентрации (5%). Кроме того, модифицирование практически не изменило параметров кристаллической решетки.

Все образцы, синтезированные пламенным пиролизом, проявляли высокую активность в реакции беспламенного сжигания метана. Полная конверсия метана во всех случаях достигалась при температуре ниже 600 °C, причем единственными продуктами реакции являлись вода и двуокись углерода. Частичное замещение лантана на стронций или церий не дало существенного увеличения активности, т.е. температура, соответствующая 50 % конверсии, была примерно одинакова как для замещенных, так и для исходных образцов, по крайней мере в пределах чувствительности метода. Наиболее заметный эффект повышения активности отмечен для образца на основе марганца, где 10 % лантана замещено на стронций. Добавление платины и палладия увеличило активность благодаря «собственному» вкладу благородных металлов в каталитический процесс. При добавках серебра изменения каталитической активности не столь однозначны. Из-за низкой растворимости серебра в кристаллической решетке суммарная активность образца определяется несколькими факторами. При использовании кобальтовых образцов добавление серебра привело к заметному увеличению температуры 50 % конверсии только при концентрации, равной 5 % в случае зольгель образцов. Для образцов, синтезированных методом пламенного пиролиза, заметное увеличение активности наблюдалось в случае 20 %-ной концентрации серебра в композиции. Стоит отметить, что для марганцевых катализаторов введение серебра в структуру привело к значительному повышению активности, более того, активность возрастала с увеличением концентрации серебра.

Все образцы вне зависимости от состава и способа синтеза после отравления потеряли часть начальной активности. Однако степень дезактивации катализаторов существенно различалась в зависимости от композиции. Стойкость к отравлению серой оказалась наибольшей при замещении части лантана на стронций, причем устойчивость катализатора возрастала с увеличением количества введенного стронция. Благородные металлы (Pt и Pd) также реагировали с серосодержащими соединениями быстрее, чем перовскитная фаза, предотвращая таким образом разрушение последней. Серебро не повышало устойчивость к отравлению серой. Однако стоит отметить, что в некоторых случаях увеличение каталитической активности в результате добавки серебра было столь существенным, что даже после отравления активность образца сохранилась близкой к начальной активности незамещенного катализатора подобной структуры.

Приведенные в настоящем исследовании данные показывают возможность получения катализаторов для беспламенного сжигания метана, которые сочетают в себе низкую стоимость, высокую каталитическую активность даже по сравнению с традиционно используемыми в промышленности благородными металлами, а также удовлетворительную стойкость к отравляющим агентам. УДК 628.349

© 2012 г. В.И. Шаркина<sup>1</sup>, Л.К. Серегина<sup>1</sup>, В.Г. Щанкина<sup>1</sup>, Г.С. Фалькевич<sup>2</sup>, Н.Н. Ростанин<sup>2</sup>

### ОЧИСТКА ВОДОМЕТАНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОТ МЕТАНОЛА НА ПРОМЫШЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НТК-4

<sup>1</sup> 000 «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Тульская обл., г. Новомосковск <sup>2</sup> 000 «САПР-НЕФТЕХИМ», г. Москва

#### Введение

В связи с высокими ценами на нефть и нефтепродукты все более актуальным становится поиск альтернативных источников углеводородного сырья для производства искусственного жидкого топлива.

В настоящее время ведутся работы по получению бензиновых фракций из синтез-газа (процесс MOBIL OIL) [1—3]. Побочным продуктом процесса является реакционная вода, загрязненная метанолом. Капитальные вложения в очистку сточных вод, по информации фирмы «Mobil», составляют до 30 % от общего объема капитальных вложений в производство синтетических топлив.

Известны химические производства, такие, как синтез аммиака, паровая конверсия СО, ДМЭ, высших спиртов и т.д., в которых метанол и другие оксигенаты, являясь побочными примесями, загрязняют продукты и сточные воды. Так, при низкотемпературной конверсии СО водяным паром в конденсате после сепаратора присутствует от 200 до 600 мг/л метанола, что ограничивает возможность возврата конденсата в технологический цикл [4].

Цель данной работы — показать возможность использования промышленного катализатора конверсии СО НТК-4 для очистки водометанольной фракции от метанола при 250 и 300 °С. Испытания катализатора при этом проводятся в реакторе спе-

**Шаркина В.И.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», E-mail: vesat@yandex.ru

**Серегина Л.К.** – ст. науч. сотрудник той же организации. E-mail тот же **Щанкина В.Г.** – инженер той же организации. E-mail тот же

**Фалькевич Г.С.** – канд. техн. наук, ген. директор ООО «САПР-НЕФТЕХИМ». Тел.: (495) 250-69-53. E-mail: sapr@sapr-n.ru

Ростанин Н.Н. – руководитель группы по катализаторам в той же организации. Тел.: (495) 250-69-39. E-mail: sapr@sapr-n.ru

циальной конструкции, позволяющей определить активность катализатора в кинетической области на фракции, а также исследовать изменение прочности после испытаний катализатора на таблетках.

#### Экспериментальная часть

#### 1. Схема установки

Для решения поставленной задачи была разработана схема и смонтирована установка, представленная на рис. 1, которая включает узлы подачи водорода и азота, дозирования конденсата и реакторный блок.

Перед испытанием образец катализатора активируют водородом. При необходимости восстановления катализатора в реактор подают водород и азот из баллонов через запорные вентили и регуляторы расхода.

Узел подачи водорода включает баллон с водородом, запорный вентиль ( $l\delta$ ), регулятор давления (2e,  $2\delta$ ), регулятор расхода ( $3\delta$ ), измеритель расхода газа (4), регулятор перепада давления (6) и вентиль тонкой регулировки (7a). Узел подачи азота состоит из баллона с азотом, регулятора давления (la), запорного тумблера (2a) и регулятора расхода газа (3a). При восстановлении предусмотрена возможность подачи чистого водорода или азотоводородной смеси, а также продувки реактора азотом.

В качестве водометанольной фракции использовали модельную водометанольную смесь из конденсата и метанола, содержание которого менялось в пределах 49000—52000 ppm.

Система дозирования конденсата включает компрессор (9), фильтры (8 a,  $\delta$ ), запорные вентили (11 a,  $\delta$ ), емкости с конденсатом, запорный тумблер (2 c) и дроссель-капилляр (14).



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки по испытанию на активность катализатора очистки водометанольной фракции от метанола

В реакторный блок входят испаритель (16) с обогревом (15), реактор (18) с образцом, помещенным в термостат (17) и холодильник со сборником конденсата (20). Реактор выполнен из нержавеющей стали, снабжен вмонтированными карманами для термопар и состоит из неподвижно закрепленной в термостате крышки и съемного «стакана» диаметром 20 мм. При испытании гранулированного катализатора в стакан реактора дополнительно вставляется цилиндрический вкладыш из нержавеющей стали диаметром 10 мм.

#### 2. Методика испытаний

Для испытаний фракции катализатора в съемную часть реактора вставляется вкладыш и в него между слоями кварца загружается фракция катализатора 1,0—1,6 мм. При испытании целых таблеток вкладыш снимается. Загруженный стакан вставляют в корпус реактора в термостате и подключают к газовой линии установки. Далее включают обогрев испарителя и термостата, температура в котором изменяется от 100 до 350 °С и поддерживается при необходимости с точностью  $\pm$  0,1 °С, в испарителе поддерживается постоянная температура 190 °С, что обеспечивает полное испарение конденсата с образованием парогазовой смеси. Температура в реакторе устанавливается регулятором температуры Метакон-613. Контроль температуры на входе и выходе из реактора и в термостате осуществляется термопарами типа XK, подключенными к регистратору Метран.

По мере нагревания реактора для подготовки системы дозирования конденсата включают компрессор, и через блок очистки при давлении 7,5— 9,0 атм подается воздух на вход запорных вентилей. С помощью стабилизатора давления в емкости с водометанольной смесью устанавливается давление, равное или немного выше давления в реакторе. После выдержки образца при заданной температуре открывают запорный вентиль, подавая через дроссель (капилляр) водометанольную смесь в систему. Расход смеси регулируется изменением разности давления и контролируется по сливу конденсата на выходе из установки.

Количество подаваемой жидкости определяется с помощью капилляра (нержавеющая трубка с внутренним диаметром 0,5 мм); определенное давление устанавливается по манометру над зеркалом раствора. Продукты реакции конденсируются в холодильнике. Через 15—20 мин от момента подачи исходной смеси образовавшийся конденсат сливают из холодильника, и момент слива считается началом испытания. В течение всего периода испытаний каждый час конденсат сливается, определяется его количество и анализируется остаточное содержание метанола.

Анализ конденсата до и после испытания катализаторов проводится на хроматографе ЛХМ-2000 М с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 45 м, фазой Se-54 с использованием компьютерной программы Z-lab.

Условия анализа: объем пробы — 1 мкл; газноситель — гелий; температура колонки — 70 °С; температура испарителя — 200 °С; давление газаносителя на входе в колонку 0,8 атм; расход газа-носителя на сброс 30 нсм<sup>3</sup>/мин; расход азота на поддув — 30 нсм<sup>3</sup>/мин.

Для проведения расчетов содержания метанола в конденсате выполнены работы по определению коэффициента чувствительности хроматографа к



**Рис. 2.** Калибровочная кривая в диапазоне концентраций метанола 5000–52000 ppm

метанолу. Для построения калибровочных кривых приготовлены смеси метанола-ректификата с дистиллированной водой с концентрациями CH<sub>3</sub>OH от 16 до 52000 ppm.

На рис. 2 приведена калибровочная кривая, которая в диапазоне концентраций метанола 5000— 52000 ppm с высокой точностью аппроксимируется уравнением:

$$y = 3,8004x + 789,86$$

где у — концентрация метанола ( $C_{\rm M}$ ) в мас.%; х — площадь хроматографического пика метанола ( $S_{\rm M}$ ). Коэффициент корреляции равен 0,9997, что свидетельствует о высокой достоверности аппроксимации.

Эффективность катализатора в процессе очистки водометанольной фракции от метанола определяли по степени превращения метанола, которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{\rm m}}{C_0}$$

где  $C_0$  — концентрация метанола в исходном конденсате;  $C_{\rm M}$  — концентрация метанола в конденсате после реактора.

Испытания катализатора НТК-4 проводили на фракции (1,0—1,6 мм) и целых таблетках (диаметр 5 мм, высота 4 мм). Условия испытания: объемная скорость подачи водометанольной смеси — 1 ч<sup>-1</sup> по жидкости или 1250 ч<sup>-1</sup> по парогазовой смеси; температура 200, 250, 300 °С; время испытаний — 8 ч, концентрация метанола в конденсате 5,1 мас.% без восстановления. В предварительных опытах было установлено, что активность НТК-4 после активации и без активации сохраняется на одном уровне. Очевидно, в процессе испытаний активация катализатора осуществляется метанолом, который, как известно, может быть восстановителем. Условия испытания НТК-4: фракция 0,1—1,6 мм; объемная



**Рис. 3.** Зависимость степени разложения метанола от времени (испытание при 200 °C)

скорость подачи водометанольной смеси — 1 ч<sup>-1</sup> по жидкости или 1250 ч<sup>-1</sup> по газу; температура 200— 300 °С; время испытаний — 8 ч; концентрация метанола в конденсате 52104 ppm.

На рис. 3 представлены результаты испытаний катализатора HTK-4 на фракции и на таблетках при 200 °C.

Как видно из рис. 3, при испытании при 200 °C достигается достаточно высокая степень очистки от фракции метанола на фракции ( $\alpha = 0,962$ ), на целых таблетках степень очистки ниже. После 8-часовых испытаний степень превращения составляла 0,695, что обусловлено влиянием диффузионного торможения процесса при испытании в целых таблетках.

С увеличением температуры испытания (250, 300 °C) повышается степень разложения метанола (см. таблицу) при испытании фракции и таблетки. Из таблицы видно, что степень разложения на фракции практически совпадает при 250 и 300 °C после 8-часовых испытаний. При испытаниях таблетки более высокая степень разложения метанола достигается при 300 °C.

Не менее важно изучение влияния температуры и времени испытания на прочностные характеристики HTK-4, что является следующим этапом данной работы.

Таким образом, с использованием описанной выше методики показана возможность изучения активности катализаторов в очистке метанолсодержащей водной фракции. Следующим этапом работы планируются исследования других существующих медьсодержащих катализаторов, различающихся химическим составом и технологией приготовления в очистке от метанола, что позволит выявить оптимальный по активности и прочности образец.

	Степень разложения метанола (α)				
Длительность	Фракция		Табл	Таблетка	
испытаний, ч	Температура испытаний, °С				
	250	300	250	300	
1	0,978	0,974	0,836	0,899	
2	0,985	0,985	0,863	0,952	
3	0,985	0,984	0,900	0,953	
4	0,986	0,985	0,900	0,953	
5	0,988	0,985	0,903	0,974	
6	0,989	0,986	0,907	0,980	
7	0,989	0,987	0,911	0,984	
8	0,990	0,988	0,914	0,984	

#### Результаты испытаний НТК-4 при 250 и 300 °С

#### Выводы

1. Разработана схема и смонтирована установка с реактором для испытаний катализатора, особенность которого заключается в использовании съемного вкладыша, который позволяет осуществлять испытания на фракции и целых таблетках. Кроме каталитической активности, можно изучать изменение прочности до и после испытаний при воздействии на катализатор значительного содержания (до 95 мас.% парогазовой среды).

2. Показано, что промышленный медьсодержащий катализатор типа НТК-4 проявляет достаточно высокую каталитическую активность без активации на фракции и на таблетках, при испытании обеспечивает степень очистки при 250 °С на фракции 0,990 и на таблетках 0,988 при исходном содержании метанола 5,1 мас.% в водометанольной фракции.

#### Литература

- 1. *Арутюнов В.С.* и др. Роль газохимии в мировой энергетике // Вестник РАН. 2005. Т. 75. № 8. С. 683—693.
- Клабуновский Е.И. и др. Катализаторы конверсии метанола в синтез-газ // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 3.
- Agrell J., Lindstrom B., Pettersson L.J., Jaras S.G. // Catalysis, «The Royal Society of Chemistry». 2002. Vol. 67. P. 132.
- Комова З.В., Зайцев А.В., Крейндель А.И., Калиниченко Ф.В. Образование метанола в конверсии монооксида углерода водяным паром на медьсодержащих катализаторах // Катализ в промышленности. № 4. 2009. С. 24.

УДК 66.081.3

© 2012 г. Т.В. Астракова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

СТРУКТУРЫ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОРИСТОЙ

ПРОМЫШЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Углеродные материалы используются в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей каталитически активных веществ. Пористая структура промышленных активных углей (АУ) может значительно варьироваться при термической активации и модифицировании углей. Большинство углей содержит малую долю мезопор, хотя их роль в адсорбционных процессах, особенно при адсорбции органических веществ из водных растворов, велика. Кроме того, увеличение поверхности мезопор является одним из способов снижения диффузионного сопротивления в объеме пористых материалов при эксплуатации в адсорбционных или каталитических процессах.

Астракова Т.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии (650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей 47, КемТИПП, кафедра общей и неорганической химии). Тел.: (3842) 39-68-64. E-mail: astrakova25@gmail.com

Регулирование пористой структуры и создание дополнительных поверхностных активных центров происходит при модифицировании адсорбентов. Ранее [1] нами было отмечено модифицирующее действие ε-капролактама (КЛ) в процессе термической регенерации активных углей после адсорбции КЛ углеродными сорбентами из водных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию модифицирующего влияния ε-капролактама на пористую структуру и адсорбционные свойства промышленного активного угля. Модифицирование включало три этапа. Первый этап — адсорбция КЛ из водных растворов с последующим низкотемпературным прогреванием адсорбента; второй — карбонизация и третий этап — активация.

Этапы процесса модифицирования:



Адсорбция КЛ была предварительно изучена на различных сорбентах [2]. В их число входили промышленные активированные угли (АУ) марок АГ-3, АГ-OB-1, F-200, технический углерод, углеродные тканые и нетканые материалы на основе гидратцеллюлозы. Для данного исследования был выбран промышленный АУ марки АГ-OB-1 с наибольшей предельной величиной адсорбции КЛ 7,6 ммоль/г (860 мг/г).

В процессе модифицирования [3] проводилась адсорбция є-капролактама из водного раствора, закрепление его на поверхности АУ путем низкотемпературного (300 °C) прогревания в атмосфере воздуха, в результате чего часть адсорбированного КЛ десорбировалась, а другая — подвергалась полимеризации на поверхности угля [4, 5]. Затем следовала карбонизация АУ в токе инертного газа (аргон) при температуре 900 °C и, наконец, активация при 900 °C в атмосфере паров воды. Массовая доля КЛ, адсорбированного из водного раствора на первом этапе, составляла примерно 2 %, после первого прогревания ~ 1 %.

В результате были получены 3 вида модифицированных углей (УМ): первый — с поверхностными фрагментами полимерных структур КЛ (АГ-ОВ-1Мкл), второй — после карбонизации (АГ-ОВ-1Мк), третий — после активации (АГ-ОВ-1Ма). Полученные угли отличались по параметрам пористой структуры и адсорбционным свойствам.

Характеристики пористой структуры углеродных адсорбентов исследовались по адсорбции N<sub>2</sub> при -196 °С на установке ASAP-2400 фирмы «Місromeritics» (США). Из изотерм адсорбции азота рассчитывались значения: суммарной формальной величины удельной поверхности по методу БЭТ АБЭТ. суммарный объем пор радиусом до 150 нм —  $V_{\Sigma}$  (по предельному насыщению при *p/p<sub>s</sub>* ~ 0,95). Объем микропор  $V_{\text{микро}}$  и поверхность мезопор  $A_{\text{мезо}}$ , остающихся после заполнения микропор, определяли сравнительным методом [7]. V<sub>мезо</sub> находили как разность  $V_{\Sigma}$  и  $V_{\text{микро}}$ . Тренировка (дегазация) образцов осуществлялась при 300 °С до остаточного давления 4 Па, за исключением образцов с адсорбированным капролактамом, для которых тренировка проводилась при 200 °С. Результаты адсорбционного исследования приведены в табл. 1.

Адсорбционная активность адсорбентов по отношению к парам бензола и водному раствору йода определялись по стандартным методикам. Предельную величину адсорбции бензола при температуре 22 °С рассчитывали по привесу навески угля в атмосфере паров бензола. Время адсорбции 24 ч.

Содержание йода в водном растворе в присутствии йодида калия до и после адсорбции определяли йодометрическим методом. Время адсорбции составляло 15 мин. Полученные данные представлены на следующей диаграмме (см. рис.1):

### Таблица 1

-				
IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	<b>DODIACTOM</b>	CTOVICTUDLI	$n \pi c n h$	VALLEA D
			"Hoops	

Углеродный адсорбент	Общая удельная поверхность, S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность мезопор, S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, V <sub>∑ пор</sub> , м <sup>3</sup> /г ( <i>г</i> до 150 нм)	Объем микропор, V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, И <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г
АГ-0В-1	710	51	0,403	0,318	0,085
АГ-ОВ-1кл	409	43	0,267	0,190	0,077
ΑΓ-ΟΒ1Μκ	565	54	0,437	0,268	0,169
АГ-ОВ-1Ма	673	49	0,401	0,316	0,085

Катализ в промышленности, № 1, 2012



Рис. 1. Адсорбция йода и бензола углеродными адсорбентами



**Рис 2.** Адсорбция капролактама из водных растворов углеродными адсорбентами *1* – АГ-0В-1; *2* – АГ-0В-1Мкл; *3* – АГ-0В-1Мк; *4* – АГ-0В-1Ма

Процесс адсорбции є-капролактама изучали статическим методом при температуре 22 °С. Для построения изотерм адсорбции брали серию навесок угля массой 1 г и растворы КЛ объемом 0,100 дм<sup>3</sup> с содержанием КЛ в интервале 1—100 ммоль/дм<sup>3</sup>. Кинетические исследования, проведенные ранее на промышленных углях АГ-ОВ-1 и F-200, показали, что адсорбционное равновесие в системе с начальной концентрацией 10 ммоль/дм<sup>3</sup> достигается через 7 ч. Чтобы исключить влияние внутридиффузионных факторов, процесс адсорбции осуществляли 24 ч, при этом в течение 12 ч растворы с адсорбентом равномерно встряхивали. Равновесную концентрацию є-капролактама в растворе ( $C_p$ ) после адсорб-

Таблица 2 Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов

ции определяли фотометрически методом нитрозирования [2]. Результаты исследования представлены в виде изотерм адсорбции на рис. 2.

Адсорбционную активность исходного угля АГ-OB-1 и модифицированных углей по отношению к ионам меди (II) изучали в растворе сульфата меди (II) с исходной молярной концентрацией 250 ммоль/дм<sup>3</sup> в равновесных условиях статическим методом при температуре 22 °C. Объем растворов был равен 0,100 дм<sup>3</sup>, масса навески угля 1 г. Время адсорбции также составляло 24 ч при постоянном перемешивании. Равновесные концентрации CuSO<sub>4</sub> определяли фотометрически. Полученные данные представлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 1 данные исследования параметров пористой структуры показывают, что на первом этапе модифицирования для образца АГ-ОВ-1Мкл происходит снижение суммарного объема пор почти на 30 % и объема микропор на 40 %; также уменьшилась общая удельная поверхность, поверхность и объем мезопор. Как нами было показано в работах [2, 3, 5, 6], происходит частичная полимеризация КЛ на поверхности АУ, и даже небольшого количества є-капролактама (в данном случае содержание адсорбированного КЛ до нагревания составляло 2 % от массы сухой навески адсорбента) достаточно, чтобы значительно уменьшить количество микропор. Важное значение для образования полимерных структур, закрепленных на углеродной поверхности, имеет степень окисленности исходного угля, характеризуемой количеством поверхностных кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) преимущественно кислотного характера. Во время прогревания угля с адсорбированным КЛ при температуре 300 °С наряду с десорбцией происходит, как показали ИК-спектроскопические и рентгенографические исследования [5], образование амидных ковалентных связей с участием карбоксильных поверхностных групп. При изучении адсорбции

Углеродный адсорбент	Исходная концентрация ионов меди (II), <i>С</i> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Равновесная концентрация ионов меди (II), <i>С</i> <sub>р</sub> , ммоль/дм <sup>3</sup>	Величина адсорбции, А, ммоль/г
АГ-0В-1	250	91,2	14,1
АГ-ОВ-1Мкл	250	57,4	24,5
АГ-ОВ-1Мк	250	69,6	14,7
АГ-ОВ-1Ма	250	62,7	16,4

 $\varepsilon$ -капролактама на углеродной поверхности было отмечено, что при равновесной концентрации КЛ в растворе более 5 ммоль/дм<sup>3</sup> образуются кластеры из молекул  $\varepsilon$ -капролактама в растворе, а затем и на поверхности адсорбента, создавая тем самым благоприятные условия для поверхностной полимеризации. Специфическая адсорбция кластеров КЛ происходит преимущественно на поверхности мезопор и в устьях микропор, блокируя последние подобно пробке [2]. Следует отметить, что в отсутствие кислорода воздуха в результате полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама образуется линейный полимер, а при наличии О<sub>2</sub> полиамидный полимер имеет сетчатое строение [8].

После карбонизации (образец АГ-ОВ-1Мк) наблюдается увеличение всех определяемых параметров пористой структуры: общей удельной поверхности, объема микропор, удельной поверхности и объема мезопор (от 25 до 120 %) по сравнению с АГ-ОВ-1Мкл, и перераспределение пор по размерам с увеличением объема мезопор в 2 раза по сравнению с исходным АУ. Доля объема микропор увеличилась на 40 % относительно предыдущего образца и составила примерно 84 % от значения для исходного угля АГ-ОВ-1. На этой стадии модифицирования происходит деструкция полимерной матрицы и сращивание азотсодержащих фрагментов (предположительно, в виде связей NO, CN и NCO) с углеродной поверхностью, которая становится более неоднородной по сравнению с исходной. Модифицирование образцов непористого технического углерода и практически непористых природных углей [1] увеличивает их удельную поверхность и приводит к образованию мезопор.

На третьем этапе (образец АГ-OB-1Ma) в результате активации увеличение общей удельной поверхности и объема микропор достигло практически исходных значений. Таким образом, была восстановлена первоначальная пористая структура промышленного активного угля, но изменен химический состав углеродной поверхности. Изменения адсорбционных свойств свидетельствуют о том, что на ней появились новые адсорбционные центры, вероятно, кислород- и азотсодержащие функциональные группы.

Анализ адсорбционных свойств исходных и полученных углеродных адсорбентов показывает, что адсорбционная емкость по отношению к исследуемым веществам зависит и от пористой структуры, и от химического состава поверхности адсорбентов. По сравнению с исходным АУ модифицированные угли, полученные на первом (АГ-ОВ-1Мкл) и втором (АГ-ОВ-1Мк) этапах, показали уменьшение адсорбционных свойств по отношению к йоду и бензолу. Но адсорбция и йода, и бензола (неполярных соединений) на активированном модифицированном угле АГ-ОВ-1Ма возросла по сравнению с исходным АГ-ОВ-1 соответственно на 20 и 50 % (см. рис. 1), т.е. после парогазовой активации значительно увеличились специфические активные адсорбционные центры.

В исследуемом интервале равновесных концентраций є-капролактама (см. рис. 2) наибольшие значения величин адсорбции получены для угля АГ-ОВ-1Мк (модифицированный карбонизованный). При одинаковых значениях равновесной концентрации КЛ увеличение адсорбции составило примерно 33 % по сравнению с исходным углем АГ-ОВ-1. Таким образом, лучшей сорбционной способностью по отношению к КЛ обладают карбонизованные образцы, а наименьшей — угли с полимеризованными структурами после первого этапа модифицирования (АГ-ОВ-1Мкл). Чтобы убедиться, что полимерные структуры не могут служить активными центрами при адсорбции КЛ из водных растворов, было проведено исследование с капроновым волокном, с которого предварительно путем вымачивания в растворе  $\mathrm{CCl}_4$ был удален замасливатель. Результаты исследования подтвердили полное отсутствие адсорбционных свойств полимера по отношению к КЛ.

Изотермы адсорбции є-капролактама (см. рис. 2) также свидетельствуют о том, что увеличение адсорбции КЛ не связано с увеличением объема микропор углеродных адсорбентов. Определяющими становятся другие факторы: увеличение объема и поверхности мезопор и химический состав поверхности.

Адсорбция ионов меди (II) из раствора CuSO<sub>4</sub> (см. табл. 2) характеризует ионообменные свойства АУ. Наибольшую сорбционную емкость при данной концентрации сульфата меди (II) проявляет адсорбент, полученный на первом этапе модифицирования, с элементами полимерных структур (АГ-OB-1 Мкл). Значения величин адсорбции для исходного (АГ-OB-1), карбонизованного (АГ-OB-1Мк) и активированного образцов (АГ-OB-1Ма) практически совпадают. Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать предположение о зависимости адсорбции ионов Cu<sup>2+</sup> от содержания на углеродной поверхности азота в виде амидных функци-

#### Отечественные катализаторы

ональных групп и, возможно, о координационном характере взаимодействия.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали: использовать є-капролактам для усовершенствования пористой структуры углеродных адсорбентов, в частности, для увеличения мезопористости адсорбентов, возможно.

Была изучена зависимость адсорбционных свойств полученных углеродных адсорбентов от условий модифицирования. Показано, что варьирование условий процесса модифицирования є-капролактамом углеродных сорбентов позволяет целенаправленно регулировать как структурные параметры, так и химический состав адсорбционной поверхности, в результате чего можно получать адсорбенты со специальными адсорбционными характеристиками.

В ходе исследования были получены три типа модифицированных углеродных адсорбентов: адсорбент с фрагментами полимерных стуктур АГ-OB-1Мкл, карбонизованный азотсодержащий адсорбент АГ-OB-1Мк и активизированный — АГ-OB-1Ма. Каждый из полученных адсорбентов значительно превосходил исходный промышленный уголь в отношении адсорбции либо неполярных гидрофобных веществ (бензол и йод), либо полярного гидрофильного, образующего водородные связи вещества (ε-капролактам), либо ионов металлов, способных к координационному взаимодействию с амидными поверхностными группами (например, ионами меди (II)).

Использование є-капролактама для модифицирования имеет свои особенности. КЛ — продукт многотоннажного органического синтеза. При его производстве образуется много малоконцентрированных стоков, создающих проблемы с их биохимической очисткой из-за биорезистентности є-капролактама. Процесс модифицирования можно было бы совмещать с очисткой промышленного стока, получаемого при производстве КЛ, с последующей термической регенерацией используемых углеродных адсорбентов.

Способ получения указанных модифицированных адсорбентов не имеет аналогов за рубежом, запатентован и может использоваться в промышленности. В качестве исходных могут быть взяты недорогие промышленные угли; возможно получение углеродных адсорбентов с заданными структурными и адсорбционными свойствами.

#### Литература

- 1. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Кряжев Ю.Г., Шишлянникова Н.Ю. // ХТТ. 2003. № 5. С. 32—37.
- 2. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Краснова Т.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. С. 29-34.
- 3. Пат. РФ № 2276099 С1. 10.05.2006.
- Юстратов В.П., Краснова Т.А., Астракова Т.В., Юстратова В.Ф. // Химия и технология воды. 1998. № 4. С. 23–30.
- 5. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Соловьева Ю.В. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 6. С. 1060—1066.
- 6. Astrakova T.V., Yustratov V.P., Soloveva Yu.V. // Journal of Physical Chemistry. 2006. Vol 80. № 6. P. 929–934.
- 7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
- Вольф Л.А., Хайтин Б.Ш. Полимеризация капролактама (кинетика и механизм). Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1982. 88 с.

#### УДК 577.3, 54.07 + 66.02

© 2012 г. Ю.Н. Литвишков<sup>1</sup>, В.Ф. Третьяков<sup>2</sup>, Р.М. Талышинский<sup>2</sup>, М.Р. Эфендиев<sup>1</sup>, Э.М. Гусейнова<sup>1</sup>, Н.В. Шакунова<sup>1</sup>, П.А. Мурадова<sup>1</sup>

### СИНТЕЗ ПОРИСТОГО AL/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА, СТИМУЛИРУЕМЫЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЧ-ДИАПАЗОНА

- <sup>1</sup> Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджан
- <sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, г. Москва

#### Введение

Поглощение энергии CBЧ-поля в твердых и жидких средах: диэлектриках, полупроводниках широко используется в технологических процессах при термической обработке этих материалов, а в последние годы и для осуществления их химических превращений [1—3].

Возможность осуществления гетерогенно-каталитических реакций в СВЧ-поле, наряду с каталитическими свойствами, проявляемыми твердотельными контактами, в значительной мере определяется достаточным для протекания процесса количеством тепла, выделяемого при трансформации СВЧ-энергии в обрабатываемой технологической среде. При этом максимально достигаемая диссипация СВЧ-энергии в объеме каталитической шихты является необходимым условием эффективного энергопотребления при проведении процессов [4]. Целесообразность термообработки в поле СВЧ определяется рядом известных преимуществ обработки твердофазных материалов, таких, как равномерность нагрева, безинерционность нагрева,

Литвишков Ю.Н. – д-р хим. наук, чл.-кор., зав. лаборатории Института химических проблем Национальной академии наук Азербайджана. E-mail: yuriylit@rambler.ru

**Третьяков В.Ф.** – д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71. E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Талышинский Р.М. – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: talyshinsky@list.ru

Эфендиев М.Р. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

**Гусейнова Э.М.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института Шакунова Н.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института Мурадова П.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института отсутствие градиентов в объеме образца, минимум энергозатрат по сравнению с традиционными методами передачи тепла. Кроме того, преимуществом разрабатываемого метода является универсальность источника энергии как при синтезе носителя для катализатора, так и при его эксплуатации в ходе каталитического процесса.

Ранее, в работах [5, 6], нами было установлено, что ряд катализаторов представляют собой композиции оксидов металлов переменной валентности на поверхности носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в частности, Al/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляющих высокую активность и избирательность в реакциях деалкилирования алкилароматических углеводородов, газофазного глубокого окисления н-бутана и монооксида углерода, жидкофазного окисления ксилолов, не способны эффективно поглощать и трансформировать энергию СВЧ-поля в теплоту, достаточную для оптимального температурного режима протекания процессов. Это обусловлено недостаточным уровнем поглощения СВЧ-энергии используемыми катализаторами в области разрешенных к эксплуатации частот (0,915 и 2,45 ГГц), а также значительным рассеиванием теплоты в матрице практически не поглощающего у-A12O3-носителя активной массы контактов и в объеме конвертируемой реакционной среды.

Результаты данной работы подтверждают, что для проведения реакций в поле СВЧ-излучения в качестве инертной матрицы для катализаторов нанесенного типа весьма перспективными являются армированные различными металлами алюмооксидные носители (Me/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), получаемые на основе высокодисперсных порошков металлов, в частности, алюминия [7], и обладающие высоким уровнем диэлектрических потерь.

Цель данной работы — исследовать возможность получения пористых Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-носителей, активно поглощающих микроволновое излучение (при гидротермальной обработке промышленных порошков алюминия в присутствии гидрогеля гидроксида алюминия с последующим реакционным спеканием в поле CBЧ), что может быть использовано в практических областях нефтехимии.

#### Экспериментальная часть

Эксперименты по армированию оксида алюминия проводились на установке, сконструированной на базе микроволновой печи марки EM-G5593V («Panasonic») с объемом резонатора 23 л. Термообработка (спекание) образцов (навески по 25-30 г) осуществлялась при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 800 Вт. Технические возможности СВЧ-печи позволяли производить как обычную термообработку образцов электронагреваемой спиралью, так и программированно варьировать соотношение мощности СВЧ и электронагрева. Температура образцов измерялась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного пирометра марки VA6520 с диапазоном измерения -50÷600 °С. Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой.

Стадия гидротермальной обработки композиций промышленных марок алюминиевых порошков ПА-1 и ПА-2 (гранулометрический состав, соответственно 450-630 и 250-450 мкм по ГОСТ 6058-73) в присутствии гидрогеля свежеосажденного гидроксида алюминия осуществлялась в герметизированном, обогреваемом электроспиральной печью автоклаве, выполненном из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, рассчитанном на избыточное давление 5 МПа. В автоклав, снабженный образцовым манометром, запорной системой ввода и вывода водяного пара, загружали водную суспензию расчетного количества свежеосажденного гидрогеля гидроксида алюминия —  $Al(OH)_3 nH_2O$ , получаемого декомпозицией раствора алюмината натрия (NaAlO<sub>2</sub>), который производится Гянджинским глиноземным комбинатом (AOOT «Азералюминиум») [8], и соответствующую навеску алюминиевого порошка. Композицию выдерживали при температуре 473-523 К в течение 5—10 ч и подвергали дальнейшей

термической обработке в электромагнитном поле СВЧ. Более подробно методика эксперимента изложена в наших работах [5, 6].

В ходе гидротермального синтеза на поверхности алюминиевых кристаллитов образуются псевдобемит и бемит по реакции [9]:

$$2A1^0 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2A1OOH + H_2. \tag{1}$$

При этом в замкнутом пространстве автоклава, за счет увеличения объема, происходит самоуплотнение реакционной шихты с образованием массивных образцов, содержащих армированную алюминием алюмогидроксидную фазу.

Отметим, что при отсутствии доступа кислорода в систему (а также в специальных опытах с предварительной откачкой для создания вакуума) реакция (1) протекает следующим образом:

$$A1^0 + 2H_2O \rightarrow A1OOH + 3/2H_2$$
.

Количество непрореагировавшего алюминия в образцах определяли волюмометрическим методом по объему водорода, выделяющегося при обработке навески образца 30 %-ным раствором NaOH [10].

Площадь поверхности сформированных после термообработки в поле СВЧ композиций Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Распределение объема пор по размерам устанавливали методом тепловой десорбции азота.

Дифференциально-термический анализ образцов до стадии прокаливания проводился в дериватографе модели F.Paulik—J.Paulik-Q 1500 при скорости нагрева 7,5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на установке ДРОН-3 по стандартной методике. Съемку дифрактограмм проводили на СuКα отфильтрованном излучении (никелевый фильтр) при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и силе тока 20 мА. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM [3].

#### Результаты и обсуждение

Рис. 1 иллюстрирует зависимость степени превращения образцов порошков алюминия различного дисперсного состава от времени и температуры гидротермальной обработки. Некоторый максимум в области 10 % степени превращения (отклонение от линейной зависимости) объясняется нами нестационарными явлениями, связанными с динамическим поведением системы, что требует специального детального изучения.



**Рис. 1.** Зависимость степени превращения алюминиевых порошков ПА-1 (*1*, *2*) и ПА-2 (*3*, *4*) от времени гидротермального синтеза

Температура реакции 200 °С (1, 2), 350 °С (3, 4)

Видно, что при сопоставимых условиях протекания реакции (1) образцы порошка с относительно мелким (10—100 мкм) гранулометрическим составом (ПА-2) реагируют более интенсивно, и требуемая достаточная степень превращения 25 % достигается в относительно мягких условиях при 200 °C.

Из результатов исследования влияния варьируемой мощности генератора CBЧ-излучения на динамику изменения температуры Al/Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O композиций, армированных порошками Al разного дисперсного состава, а также образцов свежеосажденного гидрогеля гидроксида алюминия, вытекает (рис. 2), что все исходные образцы, содержащие химически не связанную воду, из-за высоких диэлектрических потерь (tg $\delta$  H<sub>2</sub>O при 20 °C = 0,11), поглощают CBЧ-излучение при относительно невысоком значении мощности. При этом температура образцов изменяется в соответствии с (2) [11]:

$$\Delta T = \frac{P_{\rm VII}\tau}{cd},\tag{2}$$

где  $P_{y_A}$  — мощность CBЧ-излучения, поглощаемая единицей объема Al/Al(OH)<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O композиции (Bт/ м<sup>3</sup>);  $\tau$  — время воздействия поля (c); *c* — усредненная теплоемкость испытываемых образцов (ккал/ град·моль); *d* — плотность образцов (г/см<sup>3</sup>), имеет экстремальный характер, и, за счет баланса поглощения и потери тепла, стабилизируется в области значений 100—110 °C (до полного испарения воды). Образцы, не содержащие включения металлического алюминия, а также образцы с относительно низким его остаточным содержанием после гидротермальной обработки ( $\alpha \ge 30$  %), при невысоком значении тангенса угла диэлектрических потерь (для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tgδ  $\cong$  1·10<sup>-4</sup>) практически не поглощают энергию СВЧ-поля даже при максимальном значении мощности излучения. Наличие же кристаллитов алюминия в исходной композиции способствует росту диэлектрических потерь СВЧ-излучения и трансформации его в теплоту, что сопровождается повышением среднемассовой температуры образцов.

Установлено, что с увеличением степени дисперсности кристаллитов алюминиевого порошка, при равных значениях мощности излучения, поглощение энергии СВЧ-поля и скорость нагрева образцов возрастают и проходят через максимум, соответствующий степени превращения алюминия ≈ 10 % (см. рис. 3). Это приводит к более быстрому нагреву Al/Al(OH)3 пH2O композиций до значений температуры 700-800 К, при которых возможны фазовые превращения в объеме шихты, сопровождающиеся элиминированием кристаллизационной воды и образованием фазы оксида алюминия. При этом структурные модификации формирующейся за счет поглощения энергии СВЧ-поля алюмооксидной фазы в значительной степени могут определяться природой смежных с поверхностью алюминиевых включений метастабильных кристаллитов AlOOH nH2O. Это подтверждается сопоставлением результатов ДТГ-анализа специально синтезированных образцов бемита и псевдобемита и образцов Al/Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, полученных гидротермальным синтезом с последующей сушкой в поле СВЧ (см. рис. 4).

Эндоэффекты в области 413—423 К, обусловленные удалением несвязанной воды, а также эндоэффекты в области 713—783 К указывают на возможное последовательное образование низкотемпературных форм ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), при дегидратации смеси упо-



Рис. 2. Динамика варьирования мощности магнетрона (1) и изменения температуры свежеосажденного гидрогеля  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$  (2), композиций  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$  с порошком  $\Pi A-1(\alpha = 30 \%)$  (3), с порошком  $\Pi A-1(\alpha = 10 \%)$  (4), с порошком  $\Pi A-2$  ( $\alpha = 10 \%$ ) (5)


Рис. 3. Зависимость начальной скорости нагрева образцов композиций Al/Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O после стадии сушки от степени превращения кристаллитов Al при гидротермальной обработке

1 – порошок ПА-1; 2 – ПА-2

мянутых метастабильных форм оксида алюминия переменного состава [12]. Видно также, что с увеличением степени дисперсности алюминиевого порошка в образцах происходит сдвиг эндотермических максимумов в высокотемпературную область фазового перехода бемит —  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что может быть связано с преобладанием процесса объемной кристаллизации гидроксида алюминия на зародышевых центрах бемитной природы, образующихся при гидротермальной обработке порошков алюминия меньшей размерности [13, 14].

Следует также отметить, что с возрастанием степени дисперсности алюминиевых порошков ПА-1 < < (ПА-1 + ПА-2) < ПА-2 на дифрактограммах об-



Рис. 4. Результаты ДТГ – при нагревании образцов Al/Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, содержащих массовую долю алюминиевого порошока ПА-1 (10 %) (1); смесь порошков ПА-1 (5 %) и ПА-2 (5 %) (2) и порошок ПА-2 (10 %) (3), подвергнутых сушке в поле СВЧ; образцы бемита (4); псевдобемита (5)

разцов Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных на их основе, наряду с рефлексами от фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляется с возрастающей интенсивностью линия (d/n = 1.95 Å), характерная для хорошо окристаллизованного бемита [13], отсутствующая в спектре грубодисперсного порошка ПА-1 (табл.1).

В табл. 2 приведены текстурные характеристики образцов Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-носителей, армированных порошками марок ПА-1 и ПА-2, сформированных при термообработке в поле СВЧ. Для оценки эффективности микроволнового синтеза здесь же представлены характеристики образцов гамма-оксида алюминия, полученных традиционной термообработкой электронагревом.

#### Таблица 1

Данные РФА образцов оксида алюминия, армированных промышленными порошками алюминия ПА-1 и ПА-2, и полученных термообработкой в поле СВЧ

Композиция Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (порошок ПА-1)		Композиция Смесь порошков Г содержание 5 %	I Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> IA-1 (массовое ) и ПА-2 (5 %)	Композиция Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (порошок ПА-2)	
d/n <sup>*</sup> , Å	Ι	d∕n, Å	Ι	d/n, Å	Ι
4,54	3	4,49	7	4,46	7
2,76	54	2,77	52	2,81	52
2,42	56	2,40	53	2,36	53
2,30	28	2,28	27	2,27	27
1,98	74	1,99	55	1,99	55
-	-	1,95	19	1,95	31
1,52	25	1,52	35	1,53	35
1,40	100	1,40	100	1,41	100
Условия: входная мо * Отклонение параме	щность магнетр тра <i>d/n</i> составл	она 800 Вт, время экспо яет ∆ = ±0,01 Å.	озиции 15 мин.		

#### Таблица 2

Текстурные характеристики композиционных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-носителей, армированных порошками алюминия различного дисперсного состава, прошедших термообработку в поле CBЧ

Образец	Условия термообработки в поле СВЧ 7, К/время экспозции, мин		Степень превра-	Площадь поверхнос-	Объем пор,	Распределение объема пор по размерам, см <sup>3</sup> /г		
носителя			щения, <i>а</i> АL%	ти, Sun, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм		
	Сушка	прокаливание		- уд, /	- /	5–10	10-100	100-1000
Al/Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	378/10	723/12	5	182	0,58	0,30	0,22	0,06
(ПА-1)		753/14		175	0,57	0,26	0,23	0,08
Al/Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	378/10	723/12	7	167	0,56	0,28	0,18	0,10
ПА-1+ПА-2		753/14		165	0,56	0,25	0,19	0,12
Al/Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	378/10	723/12	6	158	0,53	0,26	0,16	0,11
(ПА-2)		753/14		155	0,50	0,23	0,13	0,14
Псевдо- бемит*	383/120	773/240	15	235	0,59	0,41	0,12	0,06
Бемит*	383/120	773/240	16	98	0,43	0,10	0,15	0,18
* Термическая обработка образцов проводилась традиционным нагревом (условия прокаливания приведены в таблице).								

Видно, что при термообработке в поле СВЧ процессы формирования пористой структуры Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>носителей протекают со скоростью, значительно превышающей скорость формирования алюмооксидных матриц в условиях традиционного нагрева. Видно также, что с возрастанием степени дисперсности армирующих порошков алюминия, а также с увеличением температуры и времени экспозиции в СВЧ-поле, снижается удельная поверхность и суммарный объем пор образцов Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитов. При этом также происходит перераспределение эффективного радиуса пор с образованием пор среднего и большого размера.

Наблюдаемые закономерности согласуются с высказанным предположением о влиянии возможных фазовых переходов (псевдобемит—бемит) в начальных стадиях приготовления армированных алюминием алюмооксидных носителей на их пористую структуру, сформированную в процессе термообработки в поле СВЧ. Отмеченные фазовые превращения интенсифицируются с увеличением степени дисперсности исходных кристаллитов алюминия, а также степени превращения его в стадии гидротермального окисления.

Следует отметить, что для эффективного нагрева необходимо использовать Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al [15], поскольку в них частицы металла равномерно распределены в оксидной матрице. На возможность использования подобных образцов указано также в работах [7, 16], где сформулированы научные основы их синтеза. Сокращение времени синтеза носителя втрое обеспечивает эффективность предложенного метода в синтезе катализаторов методом гидротермального окисления промышленных мелкодисперсных порошков алюминия. Обнаруженный нами эффект достигается в результате химического связывания кристаллитов алюминия с оболочкой гидроксида алюминия под действием СВЧ.

#### Заключение

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности практически использовать предложенный способ гидротермального окисления промышленных мелкодисперсных порошков алюминия в присутствии объемной фазы Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с последующей термообработкой в поле CBЧ для получения армированных Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композитов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение CBЧ-диапазона. Учитывая текстурные характеристики, синтезированные композиты можно использовать в качестве потенциальных носителей для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным полем сверхвысокой частоты (2,45 ГГц).

Синтез керметов, описанный в статье, отлича-

#### Отечественные катализаторы

ется от метода синтеза, описанного в литературных ссылках [15-17]. Авторы указанных работ использовали в качестве исходного сырья алюминиевый порошок, с которым происходит гидротермальное окисление. Мы применили гидроксид алюминия, свежеосажденный аммиаком из раствора сернокислого алюминия. В этом случае гидротермальное окисление алюминиевого порошка приводит к химическому связыванию кристаллитов алюминия с оболочкой гидроксида алюминия под действием СВЧ. Перед нами стояла задача получить носитель, поглощающий СВЧ-излучение. В работах других авторов такая задача не ставилась. Мы применили материалы, которые используются как катализаторы, работающие в поле СВЧ. Ранее, как видно из литературы, подобная задача не решалась ни за рубежом, ни в России.

Предложенный метод синтеза алюмооксидных носителей практически значим при совершенствовании технологии гетерогенных катализаторов, широко используемых в нефтехимических превращениях. При оптимизации температуры прокаливания подобного рода систем в большинстве случаев ее оптимум находится в диапазоне 550—700 °C. Использование СВЧ-излучения позволяет снизить температуру прокаливания до 200—350 °C, что существенно уменьшает энергозатраты за счет сокращения продолжительности прокаливания и проведения синтеза в более мягких условиях.

#### Литература

- Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р. // Применение электромагнитного сверхвысокочастотного излучения для каталитического дегидрирования углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 2. С. 19—24.
- Бердоносов С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. // Микроволновое излучение в химической практике // Химическая технология. 2000. № 3. С. 2—8.
- Литвишков Ю.Н., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. // Микроволновый синтез Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов восстановительного аминирования. Российский фонд фундаментальных исследований // Сб. статей «Техническая химия. От теории к практике». Пермь. 2010. Т. 1. С. 141–146.
- Zhao H., Turner I., Torgovnikov G. // An Experimental and Numerical Investigation of the Microwave Heating of Wood. // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. 1998. V. 33. № 2.

- Литвишков Ю.Н. // СВЧ-технологии в гетерогенном катализе. Материалы Азербайджанско-Российского симпозиума с международным участием. // «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28—30 сентября 2010 г.
- Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Шакунова Н.В., Фараджев Г. М. Алескерова З.Ф. // Жидкофазное окисление м-ксилола в присутствии Co-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alкаркасного катализатора. // Азербаджанский химический журнал. 2004. № 4. С. 22—26.
- 7. Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А. и др. // Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия. // Кинетика и катализ. 2005 г. Т. 46. № 5. С. 682—700.
- Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В., Мурадова П.А., Фараджев Г.М. // Влияние СВЧ-нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия // Химические проблемы. 2008. № 2. С. 241–243.
- Тихов С.Ф., Зайковский В.И., Фенелонов В.Б., Потапова Ю.В., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. // Пористая металлокерамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 916—924.
- 10. Андреева В.А. Основы физико-химии и технологии композитов. М.: ИРЖР, 2001. 1192 с.
- Диденко А.Н. // О возможности использования мощных СВЧ-колебаний для технологических целей. // Доклады РАН. 1993. Т. 331. № 5. С. 571—572.
- Зацепина Г.Н. // Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 172 с.
- Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л. // Механизм терморазложения бемита и модель строения оксида алюминия. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 69—76.
- Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 35, 795 (1994); React. Kinet. Catal. Lett., 52, 367 (1994).
- Болотов В.А., Черноусов Ю.Д., Удалов Е.И. и др. Особенности проведения высокотемпературных химических реакций под действием сверхвысокочастотного поля // Вестник НГУ: Серия Физика. 2009. Т. 2.
- 16. Петюшик Е.Е., Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Клевченя Д.И., Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Пахомов Н.А., Немыкина Е.И., Садыков В.А. // Сб. «50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы». Гидротермальный синтез перспективный метод получения пористых проницаемых материалов из дисперсного алюминия // 2008. С. 329—352.

## РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ «РОСКАТАЛИЗ» (3–7 октября 2011 г., Москва)

3–7 октября 2011 г. в Москве состоялся Первый Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Организаторами конгресса выступили Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Финансовую поддержку конгресс получил со стороны РФФИ, Министерства образования и науки, «Роснано», а также многих компаний, в том числе ООО «Салаватский катализаторный завод» (генеральный спонсор) и компании «Техноинфо Лтд.» (официальный спонсор конгресса).

Председатель Совета конгресса, директор Института катализа акад. В.Н. Пармон в своем приветственном слове следующим образом сформулировал основные задачи конгресса: «Проведение данного мероприятия – очень важный шаг к восстановлению активности и консолидации отечественной науки, бизнеса и высшего образования в области фундаментального катализа и каталитических процессов. Впервые в условиях новой России делается попытка собрать все активные и заинтересованные стороны, чтобы обсудить состояние дел и перспективы развития работ по всем направлениям катализа и наметить важнейшие задачи в сфере исследований, разработок и их последующей промышленной реализации, а также подготовки кадров для такого стратегически важного и наукоемкого направления модернизации экономики страны, как каталитические технологии».

В конгрессе приняли участие 429 чел. В основном это сотрудники российских академических институтов, университетов, промышленных предприятий, компаний и фирм. Кроме того, присутствовало более 40 русскоговорящих участников из 14 зарубежных стран, список которых приведен в табл. 1. Некоторые из иностранных участников — наши соотечественники, оказавшиеся за пределами современной России, работы которых получили ши-

Таблица 1 Число работ, представленных странами-участницами

Nº	Страна	Число работ	Nº	Страна	Число работ
1	Россия	461	9	Армения	3
2	Украина	29	10	Венгрия	2
3	Азербайджан	25	11	Сербия	2
4	Польща	15	12	США	2
5	Беларусь	4	13	ΦΡΓ	1
6	Узбекистан	6	14	Латвия	1
7	Казахстан	4	15	Таджикистан	1
8	Финляндия	3	Общее число работ – 559		

рокое международное признание, — были персонально приглашены оргкомитетом для прочтения пленарных и основополагающих лекций.

В работе конгресса участвовали 142 организации (табл. 2), из которых 109 — российские, включающие университеты (45), исследовательские институты (35), предприятия и фирмы (29). Эти организации располагаются в 32 городах страны от Владивостока до Санкт-Петербурга и от Махачкалы до Архангельска.

Научная программа включала 6 пленарных лекций, 30 ключевых лекций и 195 устных докладов, которые были представлены на следующих четырех параллельно работающих секциях:

- физико-химические основы каталитических процессов;
- научные основы производства катализаторов;
- перспективные каталитические процессы;
- промышленные катализаторы и каталитические процессы.

Кроме того, специалистами промышленных предприятий и фирм было представлено 16 презентационных докладов. В рамках конгресса состоялось два симпозиума: «Каталитический органический синтез», посвященный 150-летию со дня рождения акад. Н.Д. Зелинского, и «Каталитические процессы малотоннажной химии». Устные доклады дополнялись весьма масштабной стендовой сессией, включающей 349 работ.

В ходе конгресса при большой активности участников было проведено 4 круглых стола: «Образование и катализ» (председатель акад. В.В. Лунин); «Проблемы российских производителей катализаторов и роль государственной поддержки» (председатель проф. А.С. Носков); «Конкурсы РФФИ и проекты ОАО «Роснано» (председатель чл.-кор. В.И. Бухтияров) и круглый стол, посвященный 10-летию журнала «Катализ в промышленности» (председатель д-р техн. наук В.Д. Кальнер).

#### Таблица 2 **Число организаций-участниц конгресса**

Тип организаций	Россия	Другие страны	Всего
Университеты	45	9	54
Исследовательские институты:			
академические	29	13	42
неакадемические	6	8	14
Предприятия, фирмы	29	3	32
Итого	109	33	142

Перечисленные выше мероприятия свидетельствуют о насыщенной программе конгресса. Подробное их описание и анализ итогов едва ли возможен на страницах данного обзора. Некоторые доклады, представленные на конгрессе, будут опубликованы в журналах «Кинетика и катализ» и «Катализ в промышленности». Ниже предлагаются краткие аннотации пленарных лекций, прочитанных приглашенными авторами. По мнению оргкомитета, лекции отражают основные проблемы и тенденции современного катализа в мире и в России.

В лекции акад. И.И. Моисеева «Гомогенный металлокомплексный катализ: вчера, сегодня, завтра» был дан широкий анализ современной координационной химии переходных и постпереходных элементов. Координационная химия является основой многих синтетических методов и технологических процессов тонкой органической химии. Методы металлокомплексного катализа позволяют не только детально описать структуру активного центра и основных интермедиатов реакции, но и сконструировать полный каталитический цикл. В докладе рассмотрены важнейшие этапы становления этой перспективной области катализа, обсуждаются дальнейшие пути ее развития.

Акад. В.Н. Пармоном была прочитана лекция «Физическая химия и современные проблемы гетерогенного катализа», в которой автор освещает важные задачи, решаемые методами современной физической химии. Например, зависимость каталитических свойств металлических наночастиц от их размера, роль процессов десорбции целевых продуктов в селективности каталитических реакций и др. Показана возможность управления селективностью некоторых реакций без изменения состава катализатора. Практическим результатом в этом направлении стала экспериментально подтвержденная возможность прямого встраивания метана в линейные алканы.

Главная идея лекции чл.-кор. В.А. Лихолобова «Тенденции приготовления катализаторов нефтепереработки» заключается в том, что современный уровень знаний позволяет исследователю в значительной мере перейти от интуитивных поисков, основанных на методе проб и ошибок, к научному анализу процессов, протекающих при синтезе катализаторов. Этот подход был убедительно продемонстрирован при разработке ряда перспективных катализаторов для важнейших процессов нефтепереработки, включая риформинг, изомеризацию, дегидрирование и др.

Перспективной области катализа посвящена лекция проф. М.В. Цодикова «Гибридные мембранные реакторы для селективного и скоростного протекания процессов нефтехимии». Такие реакторы дают возможность сочетать стадии каталитического превращения с молекулярным разделением продуктов, а также интенсифицировать затрудненные реакции. Показаны результаты по окислительной димеризации метана и ряду других реакций. Каталитические каналы мембран можно рассматривать как ансамбль «нанореакторов», которые позволяют проводить высокоскоростные процессы риформинга метана, легких углеводородов и спиртов в синтез-газ и водород.

Лекция «Монослойные катализаторы: новые перспективы с точки зрения науки о поверхности» была прочитана д-ром наук Ш. Шайхутдиновым, бывшим сотрудником Института катализа. В настоящее время д-р Шайхутдинов является ведущим ученым Института им. Фрица Габера (Берлин). Этот институт, оснащенный самыми современными научными приборами, относится к числу мировых лидеров в области фундаментальных исследований катализа и физической химии. Термин «монослойные катализаторы» используется для обозначения модельных систем, в которых носитель полностью или частично покрыт сверхтонким слоем оксида, представляющего собой активную фазу. Такая система, в частности, позволила автору получить интересные выводы о механизме действия нанесенного оксида ванадия, который широко используется в качестве катализатора в разнообразных окислительных процессах. Подобный подход, использованный при поиске катализаторов на основе полупроводников, в настоящее время обретает новое звучание благодаря применению уникальных физических методов исследования.

Лекция проф. А.С. Носкова «Вычислительная гидродинамикавразработке каталитических реакторов» посвящена проблеме создания эффективных конструкций реакторов, адекватных современным катализаторам. Автор представил ряд примеров успешного применения методов вычислительной гидродинамики в различных областях химической технологии. В частности, эти методы незаменимы при изучении быстропротекающих процессов с участием химических реакций, где экспериментальное исследование влияния гидродинамики потока на температурный режим в частице катализатора представляет определенные сложности. Особенно четко это показано на примере анализа стартовых режимов автомобильных нейтрализаторов. Применение вычислительной гидродинамики позволяет сделать качественный шаг вперед в разработке эффективных реакторов, а также значительно сократить затраты на оптимизацию существующих конструкций и разработку новых более совершенных аппаратов.

Тематика конгресса охватывала практически все области катализа. Работы, выполняемые в университетах и академических институтах, посвящены не только чисто фундаментальным вопросам катализа, но также исследованию таких реакций, как риформинг, изомеризация, окисление, гидрирование, полимеризация и др. Глубокое понимание механизма и создание более совершенных катализаторов для этих реакций имеет большое практическое значение. Существенная доля презентаций связана с переработкой метана и других низших алканов, что важно для России с ее огромными запасами природного и попутных газов. В качестве примера сравнительно новой и перспективной тематики следует отметить химическую переработку возобновляемого (растительного) сырья. Согласно мировым прогнозам, через 15 лет объем топлива, вырабатываемого из возобновляемого сырья, сравняется с объемом добываемой нефти. Поэтому особое внимание к таким исследованиям созвучно с общемировой тенденцией. Правда, по мнению некоторых ученых, вопрос о том, способна ли Россия в силу своей северной географии быть конкурентоспособной в этой области, остается открытым.

Ниже будут приведены некоторые статистические результаты, полученные нами при анализе материалов конгресса, относительно того, где и в каких организациях ведутся основные каталитические исследования, каков их объем, и т.д. Конечно, эти данные не могут отражать такой важный показатель, как качество исследовательских работ. Географическое распределение также представляется не вполне объективным в силу того, что по финансовым причинам удаленные от Москвы организации имели ограниченную возможность участвовать в конгрессе. Тем не менее, общее суждение о ситуации может быть составлено.

В табл. 3–5 названы университеты, академические институты и фирмы России, лидирующие по числу работ, представленных на конгрессе. В тех случаях, когда исследования проводились совместно несколькими организациями, при подсчете числа работ мы относили их к организации, в которой работает докладчик. Среди университетов (табл. 3) с большим отрывом лидирует МГУ (55 работ). Далее следуют РХТУ им. Менделеева (16 работ), РГУНГ им. Губкина (11 работ), Томский и Тверской университеты (по 9 работ). Замыкает десятку лидеров Южно-Российский государственный технический университет (4 работы).

Лидером среди институтов РАН (табл. 4) является Институт катализа, представивший на конгрессе 68 работ. За ним следуют Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН) (33 работы), Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ СО РАН) (28 работ), Институт органической химии (ИОХ РАН) (21 работа), Институт физической химии (ИОХ РАН) (18 работ). Замыкают список Институт химии ДВО РАН (Владивосток), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХИЭ РАН) (по 3 работы).

Яркой особенностью конгресса, по сравнению с обычными научными конференциями, является участие большого числа предприятий и фирм, связанных с производством и промышленным применением катализаторов. Всего ими предложено 48 докладов. Лидеры этого списка отмечены в табл. 5. Наибольшее число работ представлено ООО «Ростхим» и ООО «НИАП-Катализатор» (по 5 работ), а также ОАО «Нижнекамскнефтехим» (3 работы).

Суммарное распределение российских работ показано в табл. 6. Видно, что основные исследования в области катализа проводятся в институтах РАН (51 %) и университетах (37 %). Доля работ, выполняемых на предприятиях и фирмах, значительно меньше — 10 %.

Конгресс собрал огромный интеллектуальный потенциал, работающий в области российского катализа,

#### Таблица 3

#### Число работ, представленных университетами РФ

N⁰	Название университета	Число работ
1	МГУ им. М.В. Ломоносова	55
2	РХТУ им. Д.И. Менделеева	16
3	РГУНГ им. И.М. Губкина	11
4	Тверской государственный технический университет	9
5	Томский государственный университет	9
6	МГАТХТ им. М.В. Ломоносова	8
7	Казанский федеральный университет	5
8	Национальный исследовательский	5
	Томский политехнический университет	
9	Ивановский государственный	4
	химико-технологический университет	
10	Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасск)	4

#### Таблица 4

#### Число работ, представленных институтами РАН

Nº	Название института	Число работ
1	Институт катализа им. Г.К. Борескова	68
2	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева	33
3	Институт проблем переработки углеводородов (Омск)	28
4	Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского	21
5	Институт химической физики им. Н.Н. Семенова	18
6	Институт проблем химической физики (Черноголовка)	13
7	Институт химии и химической технологии (Красноярск)	10
8	Институт химии нефти (Томск)	5
9	Институт химии ДВО (Владивосток)	3
10	Институт физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина	3

#### Таблица 5

#### Число работ, представленных предприятиями и фирмами

N⁰	Название организации	Число работ
1	000 «НИАП-Катализатор», Новомосковск	5
2	000 «Ростхим», Москва	5
3	ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск	3
4	ЗАО «Всероссийский НИИ органического синтеза»,	2
	Новокуйбышевск	
5	ОАО «Максам-Чирчик», Чирчик	2
6	000 «НИОСТ», Томск	2
7	ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар	2
8	000 «Саратоворгсинтез», Саратов	2
9	ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак	2
10	000 «Инженерно-техн. центр «Техпроект», Москва	2

#### Таблица 6 Доля работ, представленная на конгрессе российскими организациями

Nº	Тип организаций	Число работ	Доля от общего числа, %
1	Институты РАН	235	51
2	Университеты	169	37
3	Предприятия и фирмы	48	10
4	Государственные	9	2
	исследовательские институты		

включая академических и университетских ученых, работников заводов, представителей фирм. В отличие от ранее проводимых научных конференций, рабочим языком конгресса был только русский, что позволяло ученым и практикам легко общаться между собой. В целом следует отметить атмосферу доброжелательности, царившую на конгрессе, что оставляло у участников чувство принадлежности к единому сообществу, выполняющему общее дело. Особенно благоприятное впечатление производило присутствие большого числа молодых ученых, большинство из которых представили стендовые работы. Свыше 15 % устных докладов также было сделано молодыми учеными.

По мнению многих участников, результаты конгресса превзошли ожидания. Конгресс показал, что, несмотря на наличие многих проблем, в стране сохраняются и развиваются наука, подготовка кадров и катализаторное производство. К сожалению, на конгрессе отсутствовали представители министерств и ведомств, ответственных за развитие науки и промышленности в России, что характеризует недостаточное понимание государством необходимости развития катализа, без которого невозможна модернизация целого ряда важнейших отраслей промышленности — химии, нефтепереработки и нефтехимии.

Дискуссии на круглом столе с представителями Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и «Роснано» оставили не вполне благоприятное впечатление. Что касается РФФИ, то за свой уже довольно длительный период работы фонд приобрел значительный авторитет среди ученых. Даже при очень скромных финансовых средствах деятельность РФФИ способна весьма эффективно стимулировать творческую инициативу ученых, особенно молодежи. Это подтвердил и данный конгресс. Среди всех презентаций, представленных на конгрессе, доля работ, поддержанных РФФИ, в среднем составила 10 %. Среди устных докладов, представленных молодыми учеными, эта доля почти в два раза выше, около 19 %. Однако продолжающееся сокращение бюджета фонда, а также попытки организовать его сотрудничество или даже частичное объединение с другими фондами (Российские железные дороги, оборонная промышленность, космос и т.д.), озвученные на встрече представителями РФФИ, вызывают опасения относительно его будущей эффективности.

Участники выразили единодушное мнение о необходимости проведения подобных конгрессов в будущем. По предложению председателя заключительной сессии акад. В.Н. Пармона вопрос о времени проведения следующего конгресса передан на рассмотрение Совета по катализу РАН, который примет соответствующее решение с учетом расписания как российских, так и международных конференций в области катализа.

Авторы выражают благодарность В.К. Дроновой за помощь в статистической обработке материалов конгресса.

Г.И. Панов

### КРУГЛЫЙ СТОЛ «10 ЛЕТ С НАУКОЙ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ» ЖУРНАЛА «КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (Российский конгресс по катализу «Роскатализ»; 6 октября 2011 г.)

Председатель редсовета президент ЗАО «Калвис» В.Д. Кальнер выступил с докладом об истории создания журнала и его организаторах, ученых и научно-исследовательских центрах, поддержавших необходимость его издания для развития прикладной каталитической науки.

Появление журнала «Катализ в промышленности» не было случайным. Еще в середине 80-х гг. прошлого столетия стало ясно, что в стране, производившей в то время почти шестую часть всех катализаторов в мире, остро необходим специализированный русскоязычный журнал, ориентированный на проблемы производства катализаторов и их использования в промышленности.

Эту идею вынашивали очень долго, и перед самым развалом Советского Союза научно-технический комплекс «Катализатор», который возглавлял тогда акад. В.Н. Пармон, получил необходимое в те времена разреше-



На фото: В.П. Пармон – гл. редактор, акад., директор Института катализа СО РАН (справа); В.Д. Кальнер – председатель редакционного совета, проф., президент издательства ЗАО «Калвис» (слева)

ние ЦК КПСС на создание журнала «Технические и прикладные проблемы катализа». Однако известные события начала 1990-х гг. помешали реализации задуманного.

Идея о целесообразности выпуска подобного периодического издания возникла независимо в конце 1990-х гг. у издательства «Калвис». Инициативу поддержал крупный производитель катализаторов – компания «Алвиго» и ведущий институт по катализу – Институт катализа СО РАН, директор которого В.Н. Пармон стал главным редактором журнала.

В июле 2001 г. вышел первый номер журнала с дальнейшей периодичностью выхода 6 раз в год. В состав редакционной коллегии журнала вошли известные специалисты из институтов РАН, Высшей школы, представители прикладной науки, фирм и предприятий. В состав редсовета был введен региональный представитель А.А. Ламберов, д-р хим. наук, проф. Казанского (Приволжского) федерального университета.

Состав редколлегии формировался с учетом тематики журнала (теоретические основы промышленного катализа, кинетика промышленных реакций, совмещенные каталитические процессы, промышленные реакторы, математическое моделирование всех стадий каталитического процесса, вопросы эксплуатации катализаторов, загрузка, пуск и выгрузка, дезактивация, регенерация, пассивация, восстановление, утилизация и рециклинг отработанных катализаторов, методики и аппараты для испытаний, контроля качества и физико-химических исследований катализаторов, катализ и охрана окружающей среды, ферменты как катализаторы биохимических процессов, катализ и новый тип конструкционных материалов, вопросы экономики и бизнеса в промышленном катализе, история и перспективы промышленного катализа, технологии приготовления катализаторов, носителей и сорбентов, оборудование для производства и вопросы качества сырья), представленной основными разделами (общие вопросы катализа, катализ в химической и нефтехимической промышленности, катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, катализ и охрана окружающей среды, отечественные катализаторы, инженерные проблемы, эксплуатация и производство, биокатализ, информационные сообщения, хроники).

С 2009 г. 4 раза в год выходит англоязычная лицензионная версия журнала. Переводится на английский язык издательством «МАИК/Наука Интерпериодика». Распространяется за рубежом издательством «Springer». Статьи более 1000 авторов опубликованы в журнале только за последние 5 лет.

Основные итоги работы журнала подвел гл. редактор акад. В.Н. Пармон. В его выступлении проанализированы общие тенденции развития журнала за 10 прошедших лет и планы на последующий период; акцентировано внимание на укрепление связей с промышленностью и поддержку отечественного производителя. Разносторонняя тематика журнала призвана отражать успехи и достижения промышленного катализа; новые технологические решения в производстве и эксплуатации катализаторов и каталитических реакторов; конкурентоспособность отечественных катализаторов на мировом рынке; каталитические технологии переработки биомассы и др.

В № 3-5 за 2011 г. в различных разделах журнала опубликованы обзоры работ ведущих ученых и специалистов в области катализа.

Главный редактор отметил растущий интерес к журналу отечественных и зарубежных читателей. Русскоязычная версия журнала распространяется в 24 странах. Более 100 ученых-специалистов редколлегии и рецензентов участвуют в работе журнала. Среди авторов журнала — представители академической науки, университетов, заводов из различных городов России, стран ближнего и дальнего зарубежья.

На страницах журнала регулярно освещаются и анализируются результаты работы важных российских и международных конгрессов, научных конференций, рабочих семинаров, организуемых в России (ИК СО РАН, ИХФ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова).

Во время заседания круглого стола с докладами выступили А.С. Носков, зам. гл. редактора, д-р техн. наук, зам. директора ИК СО РАН; Д.Ю. Мурзин, член редколлегии, д-р хим. наук, проф. Åbo Akademi University; Б.Б. Чесноков, зам. гл. редактора, д-р техн. наук, директор ЗАО «Синпет».

Выступление проф. А.С. Носкова «Математическое моделирование каталитических процессов: XX и XXI век» было посвящено истории становления и развития методов математического моделирования в Институте катализа СО РАН, что неразрывно связано с именем чл.-кор. РАН М.Г. Слинько. Им был предложен и



А.С. Носков

развит иерархический подход к математическому опи-

санию процессов в каталитических реакторах: 1-й уровень – кинетическая модель; 2-й – процессы в зерне катализатора; 3-й – процессы в слое катализатора и, наконец, 4-й – математическая модель каталитического реактора в целом. В ходе выступления были продемонстрированы типичные реакторы для промышленных процессов и их математические модели. Методы математического моделирования широко применяются для создания инновационных проектов – от процессов очистки отходящих газов до процессов нефтехимии (окислительный аммонолиз пропилена).

Становление и развитие методов математического моделирования каталитических реакторов сопровождалось научными конференциями по химическим реакторам «Химреактор». Именно на конференциях оттачивалась аргументация, оценивалась адекватность используемых моделей. Из российских конференций «Химреактор» с 2001 г. перешел в статус международных, проходящих под эгидой Европейской федерации по химической технологии. В 2012 г. состоится уже юбилейная XX конференция «Химреактор». Местом проведения конференции оргкомитет выбрал Люксембург.

Подводя итоги своего выступления, А.С. Носков призвал участников круглого стола к дальнейшему развитию промышленных каталитических процессов с математическим моделированием и сотрудничеству с журналом «Катализ в промышленности».



Д.Ю. Мурзин

В докладе Д.Ю. Мурзина «Научные основы приготовления катализаторов: от эмпиризма к инжинирингу» освещалось современное состояние приготовления катализаторов и необходимость использования инжиниринговых подходов.

В настоящее время, несмотря на большое число работ по приготовле-

нию катализаторов, довольно редко исследователи применяют детальный количественный анализ, изучая влияние параметров приготовления катализаторов на их свойства. Такие параметры, как тип предшественника, его концентрация, температура, скорость осаждения/ пропитки, время пропитки, скорость сушки, скорость восстановления и влияние типа восстановителя обычно обсуждаются в рамках простого описательного подхода. Было отмечено, что приготовление катализаторов, несмотря на большой прогресс в понимании на количественном уровне синтеза других наноматериалов, еще не переведено на язык математики.

Обращалось внимание, что методы приготовления существенно влияют на размер частиц катализаторов и распределение по размерам. В последнее время так называемому кластерному эффекту в катализе или структурной чувствительности уделяется очень большое внимание, подтверждением чему послужили несколько примеров из доклада.

Обсуждались некоторые модели, которые используются в литературе, для количественного описания формирования кластеров металлов в зависимости от условий приготовления.

Отмечалось также, что практически никакого, за редким исключением, внимания не уделяется инжинирингу в приготовлении зерен и гранул катализаторов, а именно влиянию перемешивания, его скорости, скорости нагрева, теплопереноса, массопереноса, гидродинамики в целом, скорости фильтрации, параметров формования и т.п.

В заключение автором было отмечено, что синтез современных катализаторов, оставаясь на сегодняшний день эмпирическим и полуэмпирическим, требует выбора новых инжиниринговых подходов для разработки рациональных методов синтеза новых высокоэффективных катализаторов, удовлетворяющих требованиям современной промышленности.

Б.Б. Чесноков в соавторстве с А.В. Дерюгиным (канд. техн. наук, гл. инженер «СибурНефтехим», Дзержинск) представил доклад «Эксплуатация каталитических реакторов в условиях взрывоопасных ситуаций». В нем рассматривалась одна из важнейших проблем эксплуатации промышленных каталитических ре-



Б.Б. Чесноков

акторов - возможность возникновения взрывоопасных ситуаций при экзотермических реакциях и необходимого подбора условий, обеспечивающих стабильную и безопасную работу контактного узла при реализации процесса. При этом становится наиболее сложной задача, когда необходим поиск компромисса между безопасностью и стремлением увеличить мощность производства. В докладе анализируются: а) основные условия для обеспечения начальной стабильности работы промышленного трубчатого реактора производства этиленоксида окислением этилена кислородом в Дзержинске; б) факторы, стимулирующие вероятность взрывоопасных ситуаций при длительной эксплуатации промышленного реактора; в) использованные технические решения, обеспечившие безопасную эксплуатацию промышленного реактора при одновременном увеличении мощности без изменения величины загрузки катализатора; г) новые шаги по дальнейшему повышению стабильности и промышленных трубчатых реакторов для производства оксида этилена и одновременному повышению мощности производства.

Р.В. Чеснокова, шеф-редактор

## ТЕХНОЛОГИИ И КАТАЛИЗАТОРЫ

- О ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА, МЕТАНОЛА И ДРУГИХ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА;
- О СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ;
- ПРОИЗВОДСТВО СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ;
  ПЕРЕРАБОТКАПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА;
- о получение чистого водорода каталитическим разложением метана;
- О УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВЯ • МЕТАНИРОВАНИЕ СО И/ИЛИ СО.

СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ В ПЕРИОД ПУСКА КАТАЛИЗАТОРОВ И МОНИПОРИНГИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ РАЗРАБОТКА, ТЕСТИРОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВ НОВЫХ Материалов для выпуска катализаторов технологии извлечения редкоземельных и драгоценных МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

301660, Россия Тульская область, г. Новомосковск ул. Связи, д. 10



тел.: 8(48762) 7-18-18 факс: 8(48762) 7-16-20 v.niap-kt.ru ail: mkt@niap-kt.ru

Группа компаний холдинга «АЛВИГО»



Süd-Chemie создает новые оригинальные решения, которые формируют Ваше видение будущего. Наши инновации в катализе помогают снизить потребление энергии, увеличить объемы производства. повысить безопасность промышленных выбросов Откройте перспективы для Вашего бизнеса на www.sud-chemie.com СОЗДАВАЯ ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



# Reaching our customers globally through innovation

