



Reaching our customers
globally through innovation

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. MegaMax®800 – новый катализатор синтеза метанола с улучшенной активностью и стабильной механической прочностью продолжает наши инновации. Откройте перспективы для Вашего бизнеса на www.sud-chemie.com

СОЗДАВАЯ ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ



Индекс 80677

Катализ в промышленности (Catalysis & Industry), 2012, № 2

ISSN 1816-0387



КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

2/2012



КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



CATALYSIS IN INDUSTRY

2 / 2012

Учредитель-издатель ЗАО «Калвис»

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

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

Шеф-редактор Н.П. Беляева

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. Лapidус, 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, Р.В. Чеснокова (зам. гл. редактора), 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

Фотография водорослей под микроскопом. Иллюстрация к статье К.Н. Сорокиной «Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики» на стр. 63.

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 15.02.2012. Подписано в печать 15.03.2012. Формат 60×88 1/8. Печ. листов 10. Уч.-изд. л. 9,7
Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс»

© ЗАО «Калвис», 2001 г.

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

© «Катализ в промышленности», ЗАО «Калвис», 2012 г.

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Яковлева Е.Ю., Белоцерковская В.Ю.

Газохроматографическое определение компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту 7

Усовершенствована методика газохроматографического анализа компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту: определены условия хроматографического разделения, позволяющие на неполярном полимерном сорбенте Порапак Q при постоянной температуре колонки в течение 8 мин проводить полный анализ реакционной смеси – этанола, бензола, толуола, фенола, бензойной кислоты с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Определены вводимые объемы (0,2–3,5 мкл) анализируемых компонентов, при которых сигнал отклика детектора изменяется в пределах диапазона линейности. Пределы обнаружения изменяются от 0,14 для бензальдегида до 1,44 млн^{-1} для бензойной кислоты. Методика анализа применяется в ИК СО РАН при изучении реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту и может быть рекомендована для контроля качества бензойной кислоты при ее производстве в химической промышленности, при определении массовой доли в продуктах переработки овощных и плодово-ягодных культур.

Ключевые слова: газовая хроматография, пористые полимеры, реакция карбоксилирования, бензол, бензойная кислота.

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Смоликов М.Д., Горянская Н.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Бикметова Л.И., Доронин В.П., Дроздов В.А., Белый А.С.

Катализаторы на основе феррьерита для селективного гидрокрекинга *n*-гексана 12

Приготовлены нанесенные платиновые катализаторы на основе цеолита типа феррьерит с содержанием Pt в диапазоне 1,3–2,8 мас.%. Впервые изучена локализация Pt в каналах цеолита. Показано, что платина, локализованная в них, повышает выход продуктов селективного гидрокрекинга *n*-гексана. Платина на внешней поверхности цеолитных кристаллов участвует в превращении *n*-гексана в направлении образования углеводородов изомерного строения. Катализаторы могут быть использованы для улучшения октановых характеристик риформинг-бензинов за счет селективного удаления низкооктановых *n*-парафиновых углеводородов и увеличения доли высокооктановых изопарафиновых углеводородов в бензинах каталитического риформинга.

Ключевые слова: феррьерит, платиновые катализаторы, селективный гидрокрекинг, изомеризация.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А.

Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах 18

Предложен способ разложения хлорорганических отходов на катализаторах, представляющих собой массивный металли-

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Yakovleva E.Yu., Belotserkovskaya V.Yu.

Gas chromatographic determination of the reaction components in the catalytic oxidative carbonylation of benzene to benzoic acid..... 7

Method of gas chromatographic analysis of the reaction components of the catalytic oxidative carbonylation of benzene to benzoic acid is improved. Conditions of chromatographic separation are defined, which allows make a complete analysis of the reaction mixture: ethanol, benzene, toluene, phenol, benzoic acid, using a flame ionization detector (FID) on a non-polar polymeric sorbent Porapak Q column at a constant temperature for 8 min input volumes (0,2–3,5 μl) analytes were determined at which the signal of the detector response varies within the range of linearity. The detection limits vary from 0,14 for benzaldehyde to 1,44 ppm for benzoic acid. The method of analysis used in the BIC in the study of the catalytic reaction of oxidative carbonylation of benzene to benzoic acid and can be recommended for quality control of benzoic acid in its production in the chemical industry, in determining the mass fraction in the processed products of vegetable and fruit crops.

Keywords: gas chromatography, porous polymers, the reaction of carboxylation of benzene, benzoic acid.

CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Smolikov M.D., Goryanskaya N.I., Zatulokina E.V., Kiryanov D.I., Bikmetova L.I., Doronin V.P., Drozdov V.A., Belyi A.S.

Ferrierite-based catalysts for the selective hydrocracking of *n*-hexane..... 12

Deposited platinum catalysts based on zeolite type Ferrier containing Pt 1,3–2,8 % by weight is cooked. For the first time the localization of Pt in the zeolite channels is studied. It is shown that platinum localized in them, improves the yield of the products of selective hydrocracking of *n*-hexane. Platinum on the external surface of zeolite crystals is involved in the conversion of *n*-hexane in the direction of the formation of hydrocarbons isomeric structure. The catalysts can be used to improve the octane of gasoline-reforming characteristics by selective removal of low-octane *n*-paraffins, and increasing the proportion of high-octane gasolines isoparaffin hydrocarbons in catalytic reforming.

Keywords: Ferrier, platinum catalysts, selective cracking, isomerization.

CATALYSIS AND ENVIRONMENT PROTECTION

Bauman Yu.I., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Dmitriev S.V., Melgunov M.S., Buyanov R.A.

Processing of organochlorine waste components on massive metal catalysts 18

The method of decomposition of organochlorine waste catalysts, which are a massive metallic nickel (99,99 %) and its alloys with

ческий никель (99,99 %) и его сплавы с хромом (нихром: Ni – 80 %, Cr – 20 % и хромель: Ni – 90 %, Cr – 10 %). Процесс разложения отходов сопровождается образованием полезного продукта – углеродных нановолокон (УНВ) «перистой» морфологии. Особенностью процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана на массивных никелевых катализаторах является длительный индукционный период (~ 3 ч), в течение которого происходит самопроизвольная активация поверхности сплава. Проведение предварительной активации катализатора кислотами или поочередной обработкой в окислительной и восстановительной среде сокращает индукционный период на порядок. Состояние поверхности до и после активации исследовалось методами СЭМ, ПЭМ, ЭДА. Определена активность катализаторов в процессе разложения 1,2-дихлорэтана при температурах 550–700 °С. Наибольшую активность (выход УНВ 400 г/г катализатора) показал нихром N80X20; выход УНВ на катализаторах, приготовленных методами соосаждения и механохимической активации, оказался в несколько раз ниже. Новизна предлагаемого подхода заключается в сочетании процесса обезвреживания хлорорганических отходов с получением полезного продукта (УНВ). Использование массивных металлических катализаторов перспективно, поскольку упрощает технологию их приготовления, а отсутствие в составе катализатора носителей упрощает процедуру очистки УНВ от примесей фрагментов катализатора.

Ключевые слова: хлорорганические отходы, методы утилизации, 1,2-дихлорэтан, каталитическое разложение, массивные металлы и сплавы, никель, хром, углеродная эрозия, углеродные нановолокна.

Аликин Е.А., Бочкарев С. Ю., Денисов С.П., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Волков А.С., Карпов А.С.

Разработка термостабильной композиционной системы $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей.....25

Современные трехмаршрутные катализаторы работают в условиях высоких температур отработавших газов, достигающих более 1000 °С, поэтому разработка термостабильных составов не теряет актуальности. В работе методом прямого осаждения синтезирован ряд композитов $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ с содержанием Al_2O_3 0, 10, 25, 50 мас.%. Методами БЭТ, РФА, ПЭМ, ТПВ исследованы композиты свежеприготовленные и после прокаливании на воздухе при 1000 и 1100 °С. Далее с использованием композитов, состаренных при 1050 °С в атмосфере 2 % O_2 + 10 % H_2O + 88 % N_2 , приготовлены блочные катализаторы, кислородная емкость (OSC) и активность которых изучены на газоаналитическом стенде. С увеличением доли Al_2O_3 в составе композитов повышается однородность перемешивания и дисперсность частиц $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, их химический состав становится гомогенным, количество церия, участвующего в окислении–восстановлении, возрастает. Композит, содержащий 50 мас.% Al_2O_3 , состоит из отдельно перемешанных кристаллитов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ и Al_2O_3 , размеры которых практически не меняются при прокаливании. Катализатор ($Pt/Al_2O_3 + Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$) на основе данного композита характеризуется наибольшей OSC и активностью, это позволяет рекомендовать композит для промышленных испытаний.

Ключевые слова: трехмаршрутный катализатор, термостабильность, композит, OSC, кристаллиты.

chromium (nichrome: Ni – 80 %, Cr – 20 % and Chromel: Ni – 90 %, Cr – 10 %) is offered. The decomposition process is accompanied by the formation of useful waste product - carbon nanofibers (CNF), «feathery» morphology. Feature of the process of catalytic decomposition of 1,2-dichloroethane on massive nickel catalysts is a long induction period (~ 3 h), during which the spontaneous activation of the alloy surface. A preliminary activation of the catalyst acid or sequential treatment in oxidizing and reducing atmosphere reduces the induction period on the order. Surface condition before and after activation studied by SEM, TEM, EDS. The activity of catalysts in the decomposition 1,2-dichloroethane at temperatures 550–700 °C is determined. The greatest activity (yield 400 of CNFs g/g catalyst) showed nichrome N80H20; yield CNFs on catalysts prepared by coprecipitation method and mechanochemical activation was several times lower. The novelty of this approach is to combine the process of disposal of organochlorine wastes to produce useful products (CNF). The use of solid metal catalysts promising, because the technology makes it easy to prepare, and the absence of a catalyst support makes it easy to clean impurities from the fragments of CNF catalyst.

Key words: organochlorine waste disposal methods, 1,2-dichloroethane, catalytic decomposition, solid metals and alloys, nickel, chromium, carbon erosion, carbon nanofibers.

Alikin E.A., Bochkarev S.Yu., Denisov S.P., Danchenko N.M., Rychkov V.N., Volkov A.S., Karpov A.S.

Development of thermostable composition of $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ for use in three-ways exhaust cars gas cleaning catalyst.....25

Modern three-route catalysts operate at high temperature exhaust gas as high as 1000 °C, so the development of thermostable formulations relevant. In this paper the method of direct deposition of a number of composite $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ synthesized Al_2O_3 content 0, 10, 25, 50 wt.%. Composites are freshly prepared and after calcination in air at 1000 and 1100 °C were studied by BET, XRD, TEM, TPR. Next, using composites, aged at 1050 °C in an atmosphere of 2 % O_2 + 10 % H_2O + 88 % N_2 . Block prepared catalysts, oxygen capacity (OSC) and the activity is studied in the gas analytical stand. With the increase in the proportion of Al_2O_3 composites increases the uniformity of mixing and dispersion of particles $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, their chemical composition is homogeneous, the amount of cerium involved in oxidation-reduction, increases. The composite containing 50 wt.% Al_2O_3 , is made up of individually mixed crystallites $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, and Al_2O_3 , whose dimensions are virtually unchanged during calcination. The catalyst ($Pt/Al_2O_3 + Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$) on the basis of the composite is characterized by the OSC and the highest activity, it can be recommended composite for industrial testing.

Keywords: three-route catalyst, thermal stability, composite, OSC, the crystallites.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Гынгазова М.С., Чеканцев Н.В., Короленко М.В.,
Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.

Оптимизация кратности циркуляции катализатора в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем сочетанием натурного и вычислительного экспери- мента35

При эксплуатации установок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора возникает проблема оптимизации кратности циркуляции катализатора в системе реактор–регенератор. Данная задача решается при сочетании натурного и вычислительного экспериментов через исследование закономерностей образования кокса на поверхности катализатора. На основании результатов ТГА промышленного Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализатора сделано заключение, что при риформинге на поверхности катализатора образуется аморфный кокс, количество которого на выходе из реакторного блока составляет 4–6 % в зависимости от состава сырья и технологических параметров процесса. Удельная поверхность образцов составляет (м²/г): для исходного – 152, после регенерации – 140, на выходе из реактора – 118, что коррелирует с количеством кокса на поверхности образцов. Математический анализ процессов коксообразования в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем показал, что следует поддерживать кратность циркуляции катализатора в интервале 0,008–0,010 м³/м³ для повышения эффективности работы промышленной установки. Поддержание оптимальных условий в реакторном блоке и регенераторе позволит контролировать процесс коксообразования и поддерживать концентрацию кокса на минимально возможном, а удельную поверхность катализатора на максимально возможном уровне.

Ключевые слова: каталитический риформинг бензинов с непрерывной регенерацией катализатора, Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор, кокс, математическое моделирование.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Gyngazova M.S., Chekantsev N.V., Korolenko M.V.,
Ivanchina E.D., Kravtsov A.V.

Optimization of multiplicity of the catalyst circulation in the reforming reactor with moving granular bed by combination of full-scale and computer simu- lation35

When operating the reforming units with continuous catalyst regeneration there is the problem of optimizing the multiplicity of the catalyst circulation in the reactor-regenerator. This problem can be solved with a combination of natural and computer simulation through a study of the formation of coke on the catalyst surface. Based on the results of TGA of the industrial catalyst Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ concluded that amorphous coke is formed on the catalyst surface in reforming process, the whose number of coke at the outlet of the reactor block is 4–6 % depending on the composition of feed materials and process parameters. The specific surface area of samples (m²/g): for the original – 152, after regeneration – 140, at the outlet of the reactor – 118, which correlates with the amount of coke on the surface of the samples. Mathematical analysis of processes of coke formation in the reforming reactor, a moving granular bed showed that the multiplicity of the catalyst circulation should be maintained in the range 0,008–0,010 m³/m³ to improve the efficiency of industrial plant. Maintaining the optimum conditions in the reactor and regenerator unit will allow to control the coke formation and to maintain the coke concentration on the minimum possible, and specific surface area of the catalyst at the highest possible level.

Key words: continuous catalyst regeneration reforming, Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst, coke, mathematical modeling.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.

Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов41

С целью разработки технологии углеродных адсорбентов, перспективных в качестве носителей катализаторов, обоснована возможность использования синтетического мономера – фурфурола – для получения беззольных высокопрочных активных углей со сфероидальной формой частиц. Разработан одностадийный процесс осмоления фурфурола, формования сферического продукта и его отверждения, позволивший сократить время технологического цикла и уменьшить затраты на оборудование. Проведены дериватографические, рентгеноструктурные, ртутнопорометрические и адсорбционные исследования карбонизации сформованного сферического продукта, позволяющие охарактеризовать развитие первичной и пористой структур углеродных остатков. При парогазовой активации карбонизованного продукта получены беззольные активные угли со сфероидальной формой частиц с развитым объемом (до 1,50 см³/г) сорбирующих микро- и мезопор и уникально высокой механической прочностью – скорость на истирание на 3 порядка меньше, чем у промышленных марок

DOMESTIC CATALYSTS

Guryanov V.V., Mukhin V.M., Kurilkin A.A.

Development of high-strength ash-free spherical carbon catalyst supports41

To develop technologies for carbon adsorbents, promising as catalyst supports, the use of synthetic monomer – furfural – for high-strength ash-free activated carbons with a spheroidal shape of the particles is justified. One-step process of resinification of furfural, forming a spherical product and its cure was developed, reducing production cycle times and reduce hardware costs. Derivatographic, X-ray diffraction, mercury porosimetry and adsorption studies of carbonization molded spherical product is made, it described the development of primary and porous structures of carbon residues. In combined-cycle activation of carbonized product a ashless active carbons are obtained with particles spheroidal shape, also well-developed capacity (up to 1,50 cm³/g) of sorbent micro- and mesopores and unique high mechanical strength– speed on the abrasion in 3 times smaller than that of commercial brands of activated carbons. The resulting activated carbons on the performance characteristics superior to all known brands of foreign and domestic counterparts, and are promising catalysts for working

активных углей. Полученные активные угли по эксплуатационным свойствам превосходят все известные марки зарубежных и отечественных аналогов и перспективны для получения катализаторов, работающих при жестких режимах эксплуатации – в движущихся и псевдоожиженных слоях.

Ключевые слова: углеродный адсорбент, адсорбция, пористая структура, фурфурол, катализаторы, полимеризация.

Гаврилова Н.Н., Либман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И.

Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 48

Предложен способ синтеза нанесенных катализаторов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, основанный на использовании золей – устойчивых дисперсий наночастиц. Исследовано влияние вязкости золей и концентрации дисперсной фазы на время пропитки и количество нанесенного активного компонента. Приготовлены образцы нанесенных катализаторов пропиткой носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) гидрозолями $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и CuO . В образцах варьировалось мольное отношение $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (9/1, 4/1, 1/1, 1/4) и содержание активного компонента на носителе (0,7–3,0 мас.%). CuO вводился в количестве 0,25 мас.%. Охарактеризованы образцы выполнялись методами элементного анализа, РФА, ТГА, СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота. Проведено испытание синтезированных катализаторов в реакции окисления СО на установке проточного типа в интервале температур 20–450 °С при атмосферном давлении и объемной скорости 7200 ч⁻¹ на газовой смеси состава (об.%): СО – 4,1; О₂ – 9,6; N₂ – 86,3. Показано, что полученные образцы проявляют каталитическую активность в интервале температур 150–400 °С, полное окисление СО в условиях проведения реакции достигается при содержании активного компонента 1 мас.%. Введение оксида меди в состав катализатора снижает температуру полного окисления на 200 °С. Многокомпонентный катализатор $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Результаты данной работы могут служить основой для технологии нанесенных катализаторов с использованием золей оксидов различных металлов.

Ключевые слова: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, окисление СО, золь-гель метод, нанесенные катализаторы.

Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В.П., Картвелишвили Д.Г., Джанджгава Р.В., Харабадзе Н.Д.

Модифицирование алюмооксидного носителя $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидом кальция для приготовления промышленных катализаторов окисления СО и углеводородов 56

Методами РФА, РСМА и ртутной порометрии изучен характер фазовых превращений и пористая структура низкотемпературных модификаций оксида алюминия в зависимости от количества введенного оксида кальция в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Исследовались образцы $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие СаО в количестве 1,0, 4,0–5,0 и 7,0–8,0 мас.%, прокаленные при температурах 880–900, 1000 и 1200 °С. Показано, что введение СаО в образцы носителя $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марка ШН-2) замедляет процесс фазовых превращений оксида алюминия, что объясняется конкурирующим процессом взаимодействия Al_2O_3 с СаО, приводящим к образованию алюмината кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. При повышении температуры прокаливания до 1000–1200 °С и увеличении продолжительности прокаливания конечным продуктом фазовых превращений $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, протекающих через стадию образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, является образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Носитель $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированный оксидом кальция в количестве 4,0–5,0 мас.% (марка ШН-2М)

under harsh operating conditions – in the moving and fluidized beds.

Keywords: carbon adsorbent, adsorption, porous structure, phurphurol, catalysts, polymerization.

Gavrilova N.N., Lieberman E.Yu., Yarova O.V., Koshkin A.G., Nazarov V.V., Mikhailichenko A.I.

The development of method for the synthesis of supported catalysts for the carbon monoxide oxidation with the use of hydrosols $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 48

The method of synthesis of catalysts $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ using sol – stable dispersions of nanoparticles was proposed. The effect of sols viscosity and concentration of the dispersed phase at the time of impregnation and the amount of the supported active component is investigated. The samples are prepared by hydrosol $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and CuO impregnation of catalysts support ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). The samples varied molar ratio $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (in the final catalyst, it was 9/1 4/1, 1/1 1/4) and the content of the active component on a support (0,7–3,0 wt.%). CuO is impregnated in an amount of 0,25 wt.%. The study of samples is performed by elemental analysis, XRD, TGA, SEM, low-temperature nitrogen adsorption. There is testing of the synthesized catalysts in the oxidation of CO on the laboratory unit flow type in the temperature range 20–450 °C at atmospheric pressure and space velocity 7200 h⁻¹ with the gas mixture composition (vol.%): CO – 4,1, O₂ – 9,6 ; N₂ – 86,3. It is shown that the samples exhibit catalytic activity in the temperature range 150–400 °C, complete oxidation of CO in the reaction conditions is achieved when the content of active ingredient is 1 wt.%. The introduction of copper oxide in the catalyst lowers the temperature of complete oxidation at 200 °C. Multi-component catalyst $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtained by sol-gel method, shows activity comparable to the activity of catalysts based on platinum group metals. The results of this work can serve as a basis for technology supported catalysts with different metal oxide sols.

Keywords: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, CO oxidation, sol-gel method, catalysts.

Bakhtadze V.Sh., Mosidze V.P., Kartvelishvili D.G., Djandjgava R.V., Kharabadze N.D.

Modification of $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumina support by calcium oxide for the preparation of oxidation of CO and hydrocarbons commercial catalysts 56

The methods of X-ray diffraction, mercury porosimetry, and electron probe microanalysis the nature of phase transitions and the porous structure of the low-temperature modifications of aluminum oxide, depending on the amount of injected calcium oxide in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ is studied. Samples of $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, containing CaO in an amount 1,0; 4,0–5,0 and 7,0–8,0 wt.%, calcined at temperatures of 880–900, 1000 and 1200 °C are studied. It is shown that the introduction of CaO in the samples of the $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (model ШН-2) slows down the process of phase transformations of alumina, which is explained by the competing process of interaction with the Al_2O_3 CaO, leading to the formation of calcium aluminate $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. With increasing calcination temperature up to 1000–1200 °C and increasing the duration of calcination, the end product of $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformations, occurring through a stage of education $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, is the formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ support modified by calcium oxide in an amount of 4,0–5,0 wt.% (model

обладает значительно более высокой прочностью и имеет более широкий набор рабочих пор (100–2000 Å), чем немодифицированный. На основе носителя ШН-2М был разработан ряд катализаторов – МПК-1, НПК ПЛК-1, ПЛК-2 – с низким содержанием Pt, Pd, (0,05–0,20 мас. %), и проведено их испытание в реакциях глубокого окисления бутана и окисления СО. Опытнo-промышленные образцы катализатора НПК-2 были внедрены на предприятиях химической и автотранспортной промышленности в Москве, Риге, Тбилиси, Рустави. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов на основе ШН-2М показал, что по продолжительности эффективной работы в процессах дожигания отработанных газов двигателей внутреннего сгорания они могут конкурировать с известными промышленными марками катализаторов.

Ключевые слова: алюмооксидный носитель, модифицирование, алюминат кальция, фазовые превращения, пористость, катализаторы, окисление СО, окисление бутана.

БИОКАТАЛИЗ

Сорокина К.Н., Яковлев В.А., Пилигаев А.В., Кукушкин Р.Г., Пельтек С.Е., Колчанов Н.А., Пармон В.Н.

Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики63

Представлены современные тенденции использования растительных возобновляемых источников энергии. Биомасса микроводорослей рассматривается в качестве наиболее перспективного возобновляемого сырья из-за высокой скорости роста и продуктивности. Успехи, достигнутые в последнее время, позволяют надеяться на создание промышленных процессов производства высокоэнергетической биомассы в ближайшем будущем. Разрабатываемые современные каталитические методы (переэтерификация, гидрокрекинг), позволяют эффективно перерабатывать микроводоросли в биотопливо. При этом для получения высококачественных углеводородов необходимо липиды микроводорослей подвергать: гидролизу для удаления фосфорсодержащих соединений, переэтерификации метанолом на гетерогенных катализаторах, гидродеоксигенации (гидрокрекингу) и изомеризации. Рост числа исследований и многообразие способов переработки микроводорослей позволяет говорить об их большом потенциале в качестве сырья для биоэнергетики.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, биоэнергетика, микроводоросли, биотопливо, биотехнология, катализ.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Конференция по глубокой переработке зерна и «зеленой» химии «Грэйнтек-2011»73

Сулман Э.М., Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Сулман М.Г., Степачева А.А.

VIII Европейский конгресс по химической технологии и I Европейский конгресс по прикладной биотехнологии ...74

Голосман Е.З.

XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (25–30 сентября, Волгоград, Россия)78

ХРОНИКА

Роман Алексеевич Буянов (Юбилей 85 лет)80

ShN-2M) has a much higher strength and has a wide range of working pore volume (100–2000 Å), than the unmodified. On the base of ShN-2M support a number of catalysts – Mn-Pd (MPK-1), Pd (NPK Series) and Pt (PLK 1, PLK-2) – with low (from 0,05 to 0,20 wt. %) content of precious metal (Pt, Pd) has developed and tested their activity in reactions of deep oxidation of butane oxidation and CO. Experimental designs catalyst NPK-2 (TU 6-02-7-192-85) have been introduced in some plants, chemical and automotive industry (Moscow, Riga, Tbilisi, Rustavi). Experience in industrial use of catalysts based on ShN-2M showed that the duration of effective work in the processes of post-combustion exhaust gases of internal combustion engines, they can compete with well-known brands of industrial catalysts.

Keywords: alumina support, modification, calcium aluminate, phase transformations, porosity, catalytic oxidation of CO, the oxidation of butane.

BIOCATALYSIS

Sorokina K.N., Yakovlev V.A., Piligaev V.A., Kukushkin R.G., Pel'tek S.E., Kolchanov N.A., Parmon V.N.

The potential use of microalgae as a feedstock for bio-energy63

Current trends in the use of renewable energy plant are in the review. The biomass of microalgae is considered as the most promising renewable raw materials due to the high growth rate and productivity, superior to other cultures. Although large-scale production technology of high-biomass to produce biofuels are in the initial stage of development, the progress made in recent years, suggest the creation of the industrial processes of production in the near future. Developed modern catalytic methods (transesterification, hydrocracking) allow efficient processing of the biomass of algae in biofuels. At the same time to obtain high-quality hydrocarbon lipids of microalgae exposed to several changes: hydrolysis to remove the phosphorus-containing compounds, transesterification with methanol on heterogeneous catalysts, hydro deoxygenation (hydrocracking) and isomerization. The growing number of studies and a variety of ways of algae processing can talk about their great potential as a feedstock for bioenergy.

Keywords: renewable energy, bio-energy, micro-algae, biofuels, biotechnology, catalysis.

INFORMATION

Conference on deep grain processing and «green» chemistry «Graittek-2011»73

Sulman E.M., Shimanskaya E.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G., Stepacheva A.A.

VIII European Congress on Chemical Engineering and the first European Congress of Applied Biotechnology74

Golosman E.Z.

XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (25–30 September, Volgograd, Russia)78

CHRONICLE

Roman Anekseevich Buyanov (85 Years Anniversary)80

УДК 543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В БЕНЗОЙНУЮ КИСЛОТУ

© 2012 г. **Е.Ю. Яковлева,**
В.Ю. Белоцерковская

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Введение

Бензойная кислота C_6H_5COOH — простейшая одноосновная карбоновая кислота ароматического ряда — широко востребованный продукт химической промышленности. Она и ее соли обладают высокой бактерицидной и бактериостатической активностью, благодаря чему, а также нетоксичности, бензойную кислоту применяют при консервировании пищевых продуктов, в медицине при кожных заболеваниях как наружное антисептическое (противомикробное) и фунгицидное (противогрибное) средство. Эфиры ее используют в парфюмерной промышленности; а различные производные, например хлор- и нитробензойные кислоты, — для синтеза красителей. Бензойную кислоту используют в производстве фенола, капролактама, бензоилхлорида как добавку к алкидным лакам, улучшающую блеск, адгезию, твердость и химическую стойкость покрытия [1–5].

В промышленном масштабе бензойную кислоту получают жидкофазным окислением толуола воздухом при 130–160 °С и давлении 308–790 кПа (катализатор — бензоаты Co и Mn , промотированные соединениями Br), гидролизом бензотрихлорида или бензонитрила [1]. Анализ сырья и продуктов в лабораторных и промышленных условиях осуществляют преимущественно методом газовой хроматографии. Основными компонентами анализируемой смеси являются вода, бензол, толуол, бензальдегид, бензойная кислота, определение которых осуществляется на разных типах колонок. В

работе [6] показана возможность использования пористого полимера Полисорба-1 для разделения данной реакционной смеси в условиях программированного режима температуры колонки. Массовую долю бензойной кислоты и ее соли бензоата натрия (калия) относительно внутреннего стандарта каприловой кислоты в продуктах переработки плодов и овощей определяли на насадочной колонке, заполненной хромосорбом W-AW или хроматоном N-AW, на который нанесен 1 % ортофосфорной кислоты и 10 % диэтиленгликольсукцинатата от массы сорбата [7]. Другой способ анализа заключается в концентрировании фенола и бензойной кислоты ацетоном в присутствии высаливателя — сульфата аммония и последующем потенциометрическом титровании полученного экстракта в ацетоне этанольным раствором гидроксида калия [8]. Методы обеспечивают хорошее разделение компонентов смеси, минимальное время анализа — 20 мин.

В последние годы проявляется интерес к технологии получения бензойной кислоты по реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола. При изучении кинетики и механизма этой реакции возникла необходимость быстрого (не более 10 мин) определения качественного и количественного содержания исходных и конечных продуктов методом газовой хроматографии в условиях изотермического режима, в связи с чем проведена данная работа, способствующая усовершенствованию методики газохроматографического анализа.

Экспериментальная часть

Наполнителями хроматографических колонок служили неполярные полимерные сорбенты на ос-

Яковлева Е.Ю. — канд. хим. наук, руководитель группы хроматографии ИК СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5).
Тел.: (383) 326-97-69. E-mail: yakovl@catalysis.ru

Белоцерковская В.Ю. — аспирант группы хроматографии ИК СО РАН.
Тел.: (383) 326-97-60. E-mail: yakovl@catalysis.ru

нове стирола, этилстирола и дивинилбензола: Полисорб-1 (Россия); Порапак Q и Хайсеп Q, размер частиц 80—100 меш (Supelco).

Хроматографическое определение компонентов реакции окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту проводили на приборе Цвет-100М (г. Дзержинск), снабженном пламенно-ионизационным детектором. Температуру термостата колонок 230 °С поддерживали с точностью $\pm 0,5$ °С; температура детектора — 260 °С, испарителя — 280 °С. Расход газа-носителя (азот) — 30 мл/мин, водорода — 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин.

Хроматографические данные обрабатывали по программе Гепард. Стальные насадочные колонки длиной 1 м с внутренним диаметром 2 мм заполняли неполярными полимерными сорбентами, помещали в термостат и 8 ч кондиционировали при температуре 230 °С в токе инертного газа.

Приготовили четыре модельных смеси: I — к раствору (по 0,5 мл жидких компонентов: бензол, этанол, толуол, бензальдегид) добавили 0,0830 г фенола и 0,0410 г бензойной кислоты; II — 10 об.% этанола в воде; III — по 10 об.% бензола, толуола, бензальдегида в этаноле; IV — 0,0430 г фенола и 0,0210 г бензойной кислоты растворяли в 1 мл этанола. Модельные смеси I—IV отбирали шприцем из пенициллинового флакона и вводили в испаритель хроматографа.

Обсуждение результатов

При окислительном карбонилировании бензола образуется основной продукт — бензойная кислота и побочные продукты — этанол, толуол, фенол

и бензальдегид. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики компонентов исследуемой каталитической реакции [9, 10] и время удерживания (t_R , мин) исходных и конечных компонентов каталитической реакции. Даны хроматографические характеристики используемых колонок: величина разрешения — R_s , фактор асимметрии — F_{ac} , высота эффективной теоретической тарелки — ВЭТТ (Н).

Модельную смесь I в количестве 0,2 мкл вводили в испаритель хроматографа и разделяли на колонках, заполненных исследуемыми неполярными сорбентами Полисорб-1, Порапак Q и Хайсеп Q. Физические свойства данных сорбентов представлены в табл. 2 [6]. На неполярных сорбентах порядок элюирования компонентов реакции не зависит ни от величины дипольного момента молекул, ни от принадлежности молекул к разным группам (А, В, С) по их способности к молекулярным взаимодействиям, а определяется главным образом различиями в поляризуемости молекул, в величине относительной молекулярной массы, в упругости паров насыщенных компонентов [6]. Компоненты изучаемой каталитической реакции окислительного карбонилирования бензола элюируются из колонки в порядке увеличения молекулярной массы (табл.1). На рисунках 1—3 приведены хроматограммы модельной смеси I компонентов каталитической реакции, записанные при постоянной температуре колонки 230 °С. На полимерных сорбентах Хайсеп Q и Порапак Q практически все пики компонентов — бензол, этанол, толуол, фенол, бензальдегид, бензойная кислота — имеют симметричную форму. Следует отметить, что

Таблица 1

Физико-химические характеристики и абсолютные времена удерживания компонентов

Сорбат	Молекулярная масса	$T_{кип}$, °С	Дипольный момент, μ , D	Хайсеп Q 1 м×2 мм*			Порапак Q 1 м×2 мм*			Полисорб-1 1 м×2 мм*		
				t_R , мин	R_s	F_{ac}	t_R , мин	R_s	F_{ac}	t_R , мин	R_s	F_{ac}
Этанол	46,07	78,37	1,68	0,5	—	1,3	0,3	—	1,2	0,12	—	1,3
Бензол	78,11	80,1	0	1,8	3,0 ¹	1,2	0,8	1,6 ¹	1,2	0,22	0,7 ¹	0,9
Толуол	92,14	110,6	0,37	3,2	3,4 ²	1,2	1,4	1,9 ²	1,1	0,3	0,6 ²	1,5
Фенол	94,11	182	1,4	6,9	4,7 ³	1,3	2,8	3,0 ³	0,9	0,7	1,9 ³	1,5
Бензальдегид	106,13	179	3,0	9,2	1,7 ⁴	1,2	3,5	1,0 ⁴	1,1	0,7	1,9 ⁴	1,5
Бензойная кислота	122,12	249,2	1,0	20,4	3,7 ⁵	0,8	7,9	3,7 ⁵	0,9	1,8	0,9 ⁵	1,4

* 2 мм — внутренний диаметр колонки. R_s рассчитан: ¹для пары бензол/этанол; ²для пары толуол/бензол; ³для пары фенол/толуол; ⁴для пары бензальдегид/фенол; ⁵для пары бензойная кислота/бензальдегид.

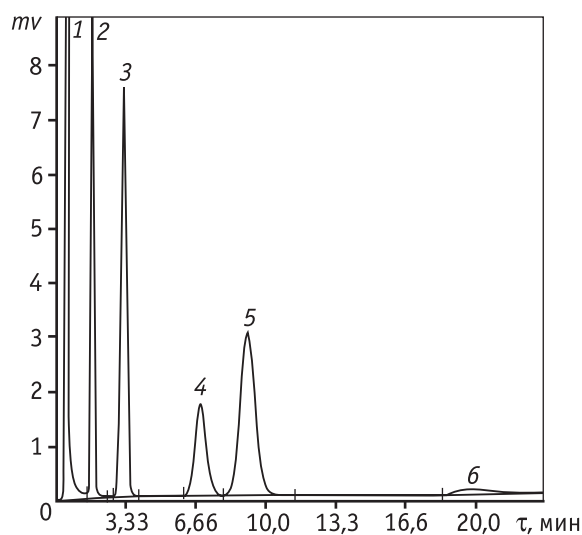


Рис. 1. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Хайсепом Q

1 – этанол; 2 – бензол; 3 – толуол; 4 – фенол; 5 – бензальдегид; 6 – бензойная кислота

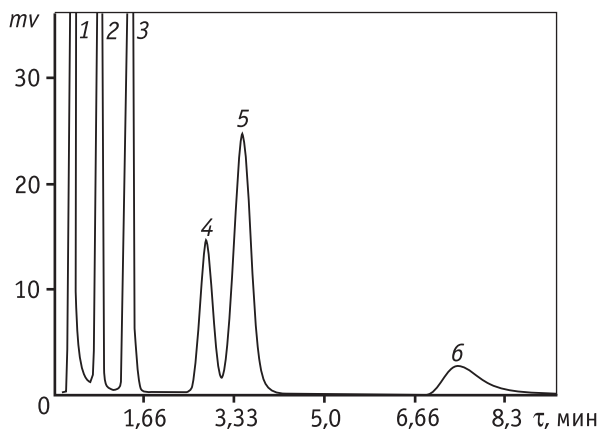


Рис. 2. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Порапаком Q

1 – этанол; 2 – бензол; 3 – толуол; 4 – фенол; 5 – бензальдегид; 6 – бензойная кислота

на Хайсепе Q для пары бензальдегид/фенол $R_s = 1,7$, на Порапаке Q для этой же пары компонентов $R_s = 1$. На колонке, заполненной Полисорбом-1, наблюдаем неполное разделение этанола, бензола, толуола, а соединения бензальдегид и фенол выходят одним пиком (рис. 1–3; см. табл. 2).

Для разделения компонентов модельной смеси I на исследуемых неполярных сорбентах требуется разное время анализа. На колонке, заполненной Хайсепом Q, бензойная кислота элюируется наиболее длительно — примерно 20 мин, на Порапаке Q — около 8 мин и чуть более 1,5 мин занимает выход

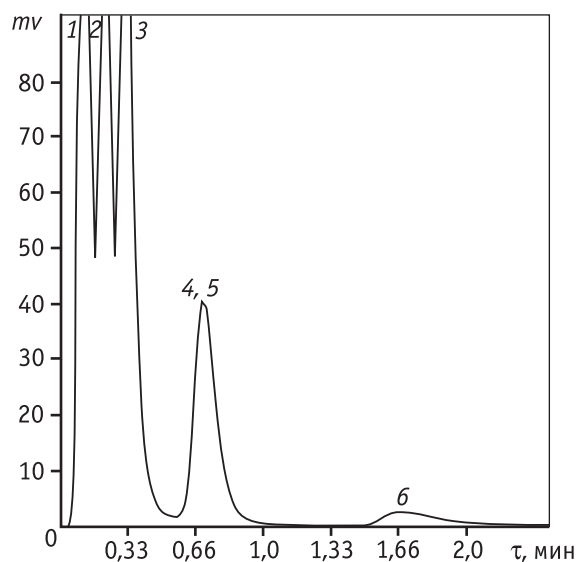


Рис. 3. Хроматограмма компонентов реакционной смеси на колонке, заполненной Полисорбом-1

1 – этанол; 2 – бензол; 3 – толуол; 4 – фенол; 5 – бензальдегид; 6 – бензойная кислота

данного компонента на Полисорбе-1 (см. табл. 2). Прохождение зоны бензойной кислоты через колонку всегда сопровождается ее размытием (рис. 1 и 3), что нежелательно и должно сводиться к минимуму. Основным параметром, определяющим размытие компонентов при прохождении через колонку, является эффективность (N — число теоретических тарелок или высота эффективной теоретической тарелки — ВЭТТ (Н) = L/N , где L — длина колонки, мм). Чем больше N и чем меньше ВЭТТ (Н), тем выше эффективность, тем меньше размытие полосы по мере прохождения через колонку и соответственно уже пик на выходе из колонки [11]. При определении влияния этих факторов на хроматографическое разделение компонентов реакции на исследуемых колонках оказалось, что наиболее эффективна колонка, заполненная Порапаком Q, пик бензойной кислоты не размыт, имеет симметричную форму и минимальную величину ВЭТТ (Н) = 1,14 мм. Величины ВЭТТ (Н) для всех колонок определяли относительно фенола, и их значения приведены в табл. 1. Различия в хроматографических характеристиках, рассчитанных для используемых в данной работе неполярных полимерных сорбентов, имеют следующее объяснение. Разделяемые молекулы прочнее адсорбируются на Хайсепе Q и Порапаке Q, чем на Полисорбе-1, скорее всего, потому, что Порапак Q характеризуется более однородной поверхностью и средний диаметр пор составля-

Таблица 2

Физические характеристики полимерных сорбентов

Сорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Насыпная плотность, г/см ³	T _{max} , °C	Полярность
Хайсеп Q	500–600	7,5–10,0	0,35	275	2
Порапак Q	600–650	7,5	0,35	250	2
Полисорб-1	200–250	13,0	0,29	250	2

ет 7,5 нм [6], а поверхность Хайсепа Q, вероятно, менее однородна и содержит поры как меньше 7,5 нм, так и поры размером 7,5–10,0 нм. Полисорб-1 имеет самую маленькую удельную поверхность и самые крупные поры, диаметр которых 13 нм [6], что и объясняет неполную и быструю элюцию молекул с поверхности этого сорбента (табл. 2).

Для определения аналитических характеристик (n — количество параллельных измерений; $P = 0,95$ — доверительная вероятность; $c_{\min}$ — предел обнаружения, s_r — стандартное отклонение) в колонку, заполненную Порапаком Q, вводили 0,2 мкл модельной смеси I и проводили по пять параллельных измерений. Предел обнаружения для ПИДа рассчитывали по формуле [12]:

$$c_{\min} = 2\delta m / (h\omega_{0,5}),$$

где m — масса вводимой пробы анализируемого компонента (г); h — высота пика (мВ); $\omega_{0,5}$ — ширина пика на половине высоты (с); δ — наименьший детектируемый полезный сигнал, $\delta = 0,1$ мВ. Результаты приведены в табл. 3. Пределы обнаружения изме-

Таблица 3

Аналитические характеристики методики определения компонентов каталитической реакции окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту (количество параллельных измерений, $n = 5$, доверительная вероятность, $P = 0,95$)

Компонент	Предел обнаружения, $c_{\min}$, млн ⁻¹	Стандартное отклонение, s_r
Этанол	3,45	3,5
Бензол	$5,31 \cdot 10^{-1}$	2,5
Толуол	$2,2 \cdot 10^{-1}$	1,7
Фенол	1,89	1,6
Бензальдегид	$1,48 \cdot 10^{-1}$	2,4
Бензойная кислота	1,44	1,7

няются от 0,14 для бензальдегида до 1,44 млн⁻¹ для бензойной кислоты.

Важной характеристикой детектора является линейность показаний, от которой в значительной степени зависит точность количественного анализа. Поэтому были определены зависимости сигнала

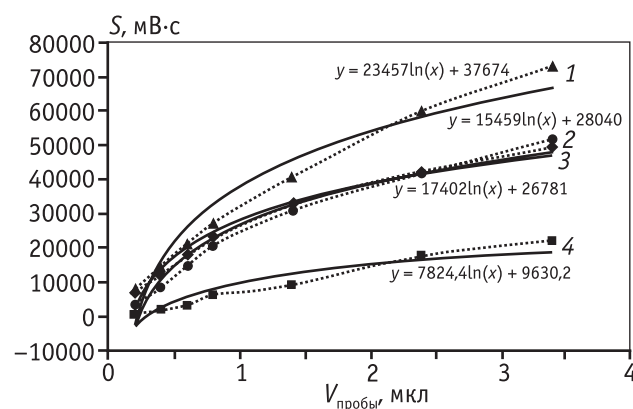


Рис. 4. Зависимость сигнала отклика детектора от концентрации компонентов смесей II и III

Аппроксимирующие функции: 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – бензальдегид, 4 – этанол. Точки – данные эксперимента

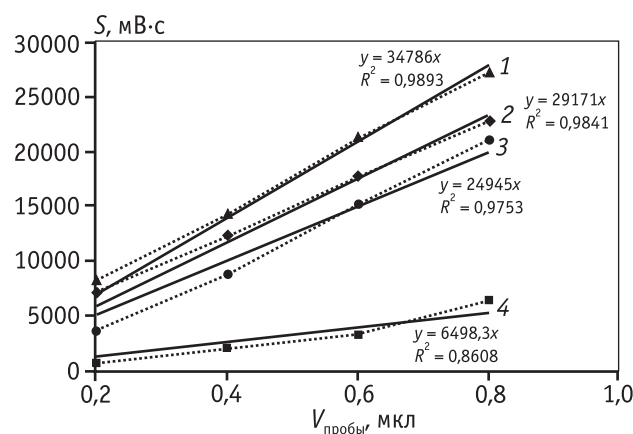


Рис. 5. Интервал линейного диапазона сигнала детектора для смесей II и III

Аппроксимирующие функции: 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – бензальдегид, 4 – этанол. Точки – данные эксперимента

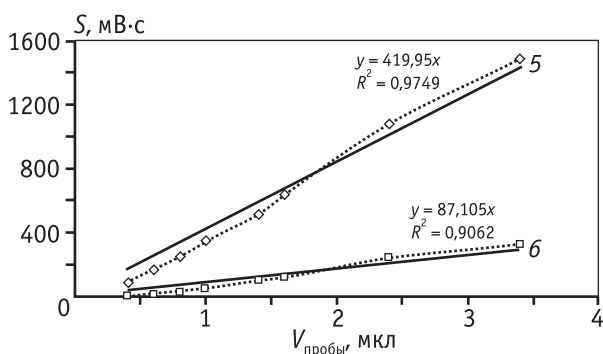


Рис. 6. Интервал линейного диапазона сигнала детектора смеси IV

Аппроксимирующие функции: 5 – фенол, 6 – бензойная кислота. Точки – данные эксперимента

детектора от концентрации вещества, для построения которых использовали модельные смеси II, III (см. рис. 4, 5) и модельную смесь IV (рис. 6). Диапазон электрометра, при котором проводили измерения, составлял (10^{-10} А/мВ) с коэффициентом ослабления максимума чувствительности системы для смеси II и III равным 100, а для смеси IV — 5. Исходя из этих данных, интервалы концентраций анализируемых компонентов, при которых сигнал отклика детектора изменяется в пределах диапазона линейности, составляют 0,2—1,0 мкл смесей II, III (см. рис. 5) и 0,2—3,5 мкл смеси IV (рис. 6).

Заключение

Усовершенствованная газохроматографическая методика позволяет проводить определение всех компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту — этанола, бензола, толуола, фенола, бензойной кислоты — в условиях изотермического режима.

В результате применения неполярного пористого полимера Порапак Q повышена эффективность разделения реакционной смеси по сравнению с Полисорбом-1 и Хайсепом Q и сокращено время полного анализа с 20 мин (Хайсеп Q) до 8 мин (Порапак Q).

Определены объемы вводимой пробы компонен-

тов реакции (0,2—3,5 мкл), при которых величина отклика сигнала анализируемых соединений с использованием ПИДа имеет линейный диапазон.

Данная методика применяется в ИК СО РАН при изучении реакции каталитического окислительно-го карбонилирования бензола в бензойную кислоту и может применяться для контроля качества бензойной кислоты при ее производстве в химической промышленности, при определении массовой доли в продуктах переработки овощных и плодово-ягодных культур.

Литература

- ГОСТ 6413—77. Бензойная кислота техническая.
- Химическая энциклопедия. М., 1988. С. 510.
- Тополянский А.В. // Большая медицинская энциклопедия. М.: Рипол Классик, 1988.
- ГОСТ 30699 — 2000. Продукты переработки плодов и овощей. Газохроматографический метод определения содержания бензойной кислоты.
- Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. // Органическая химия: Учебник для вузов. СПб: Иван Федоров, 2002. С. 421—427.
- Сакодынский К.И., Папина Л.И. // Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
- Пат. 2021594 (РФ). Способ раздельного определения фенола и бензойной кислоты в водном растворе / Я.И. Коренман, Т.А. Кучменко. 1994.
- ГОСТ 30669—2000. Продукты переработки плодов и овощей. Газохроматографический метод определения содержания бензойной кислоты.
- Modern practice of Gas chromatography / edit. by Grob R.L., Barry E.F. N.Y.: Wiley-Interscience, 2004. P. 547—991.
- Новый справочник химика и технолога. СПб: Проффессионал, 2006.
- Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. // Практическая газовая хроматография. Алтайский гос. университет. Барнаул, 2000.
- Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Т. // Руководство по газовой хроматографии. Ленинград: Химия, 1988. С. 38.

УДК 665.656.02

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРЬЕРИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОКРЕКИНГА n-ГЕКСАНА

© 2012 г. **М.Д. Смоликов**^{1,2},
Н.И. Горянская¹,
Е.В. Затолокина¹,
Д.И. Кирьянов¹,
Л.И. Бикметова¹,
В.П. Доронин¹,
В.А. Дроздов^{1,2},
А.С. Белый^{1,2}

¹ Учреждение Российской академии наук. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН), г. Омск

² Омский государственный технический университет

Введение

Широкое использование двигателей внутреннего сгорания с высокой удельной мощностью требует высококачественного, высокооктанового бензина. Современные требования к качеству таких бензинов определяются не только уровнем эксплуатационных характеристик (октановое число, нагарообразующие свойства и др.), но и экологической безопасностью, предполагающей жесткое ограничение содержания ароматических углеводородов, в частности — бензола в товарном бензине [1].

Получение высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов возможно при перегруппировке их углеводородного состава. Достигается это увеличением в бензинах высокооктановых компонентов — продуктов изомеризации C_5 — C_6 алканов и селективным удалением из бензинов при гидрокрекинге низкооктановых

компонентов — парафинов нормального строения состава C_5 — C_7 .

Процесс селективного гидрокрекинга бензиновых фракций заключается в избирательном расщеплении низкооктановых *n*-парафинов для увеличения октанового числа продукта — компонента товарного автобензина. Повышение вклада изомеров в октановое число товарного бензина дает возможность производить этот вид топлива с меньшим содержанием экологически вредных ароматических углеводородов. К дополнительным преимуществам селектокрекинга можно отнести увеличение выхода пропана и бутана. В связи с заменой метилтретбутилового эфира (МТБЭ) на менее летучий этанол (прежде всего в США) необходимо корректировать увеличение давления паров товарного бензина [2], для чего целесообразно использовать образующиеся при селектокрекинге бутаны. Кроме того, избыточное количество газов C_3 — C_4 является хорошим сырьем для нефтехимии.

Процесс селективного гидрокрекинга низкооктановых парафинов бензинового ряда в риформинг-бензине под названием «Селектоформинг» был запатентован фирмой «Mobil» (США) в начале 70-х годов прошлого века [3, 4]. В СССР подобный процесс был разработан ОАО «ВНИИНефтехим» для переработки низкооктановых бензинов-рафинатов [5] и изомеризата [6]. Практика промышленного освоения процессов показала недостаточную селективность в отношении расщепления *n*-парафинов.

Смоликов М.Д. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34. E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Горянская Н.И. — аспирант того же института. Тел. тот же

Затолокина Е.В. — мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: ezat@ihcp.oscsbras.ru

Кирьянов Д.И. — технолог того же института. Тел. тот же

Бикметова Л.И. — аспирант того же института. Тел. тот же. E-mail: lbikmetova@ihcp.oscsbras.ru

Доронин В.П. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же

Дроздов В.А. — канд. хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел. тот же. E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru

Белый А.С. — д-р хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел. тот же. E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

Процесс осуществляли на бифункциональных Со-Мо-содержащих катализаторах на основе цеолита эрионит с добавками связующего оксида алюминия. Селектокрекинг проводили при высоких температурах, что снижало селективность и вовлекало в процесс изопарафиновые углеводороды. Данное явление нежелательно, так как снижает выход и октановые характеристики продуктов селектокрекинга.

В настоящей работе для приготовления бифункционального катализатора селективного гидрокрекинга C_5 — C_6 алканов использовали цеолит феррьерит с размерами входных окон $0,43 \times 0,54$ нм [7]. Во внутренние каналы феррьерита могут проникать и подвергнуться гидрокрекингу только молекулы *n*-парафинов (кинетический диаметр молекул C_6 — C_8 равен $0,49$ нм). Изопарафины и ароматические углеводороды (кинетический диаметр $0,56$ нм и выше) в каналы не проникают и не подвергаются превращению. В качестве металлического компонента для приготовления бифункционального катализатора использовали платину.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали цеолит феррьерит производства фирмы «Zeolyst International» с кислотным модулем $SiO_2/Al_2O_3 = 20$. Перед синтезом катализаторов цеолит переводили в H-форму, прокаливая при температуре 450 °C. Платину наносили из раствора аммиаката платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Перед нанесением платины носитель предварительно пропитывали по влагоемкости 1 н раствором аммиака с $pH = 10 \div 11$, взятым из расчета 2% NH_3 от веса цеолита. Адсорбцию аммиаката платины цеолитом проводили из раствора в интервале температур от комнатной до 150 °C. Чтобы предотвратить вскипание раствора, пропитку проводили в автоклаве под давлением при фиксированной температуре в течение суток. Пропитанные образцы сушили на воздухе в сушильном шкафу при 120 °C и прокаливали в токе осушенного воздуха при 500 °C в течение 1 ч. Для хемосорбционных и каталитических исследований катализаторы 1 ч восстанавливали водородом при 500 °C.

Исследование параметров пористой структуры образцов проводили на приборе Sorptomatic-1900 по изотермам адсорбции азота ($-195,8$ °C), диоксида углерода (при 0 °C) и водорода (при $-195,8$ °C). Перед измерениями образцы 12 ч тренировали в вакууме (до остаточного давления $0,1$ Па) при температуре 450 °C.

Расчет удельной поверхности по азоту методом БЭТ вели в интервале относительных давлений паров азота $P/P_s = 0,05 \div 0,33$, принимая значение посадочной площадки молекулы азота $0,162$ нм² [8]. Отметим, что в цеолитах, как и в других преимущественно микропористых образцах, значения $S_{БЭТ-N_2}$ имеют лишь кажущийся (эффективный) характер в силу объемного характера заполнения микропор.

Суммарный удельный объем пор V_s определяли по адсорбции азота при $P/P_s = 0,996$, принимая, что молярный объем адсорбата составляет $34,68$ см³/моль. Рассчитанные значения V_s соответствуют общему объему пор с размерами (по диаметру) от $0,5$ — $0,7$ до 460 — 480 нм. По классификации IUPAC поры с размерами до 2 нм относят к микропорам, в интервале 2 — 50 нм к мезопорам, а более — к макропорам [9]. В исследуемых цеолитсодержащих образцах микропористость формируется из объема внутрикристаллического пространства, а межкристаллический объем дает вклад в мезо- и макропористость.

Для детального изучения объема микропор применяли не только адсорбцию азота и водорода при $-195,8$ °C, но и диоксида углерода при 0 °C. Расчет объема микропор из полученных изотерм проводили методом ТОЗМ (теория объемного заполнения микропор) по уравнению Дубинина—Радускевича [10]. Изотермы адсорбции диоксида углерода получали в области относительных равновесных давлений P/P_s от $4 \cdot 10^{-5}$ до $0,03$. Анализ изотерм адсорбции в данной области относительных давлений позволяет рассчитать характеристики микропор с размерами не более $1,1$ нм, т.е. оценить вклад ультрамикропор в образцах.

Измерение доли платины, локализованной внутри цеолитных каналов, на внешней поверхности и в области вторичной пористости (мезопоры) цеолитных кристаллов осуществляли методом (O_2 — H_2)-титрования в атмосфере паров воды [11—13]. Метод был разработан и используется для измерения распределения поверхности платиновых частиц в порах разного размера на носителях SiO_2 , Al_2O_3 [11, 12] и цеолитах [13]. Для определения количества платины внутри каналов цеолита достаточно двух измерений. В первом измерении методом титрования определяется вся поверхность нанесенной на цеолит платины в восстановленных при 500 °C катализаторах. Второе измерение проводится после предварительной адсорбции цеолитом паров воды при относительном давлении $P/P_s = 0,3$. Адсорбированная вода блокирует платину в микропорах цеолита, и таким

образом по реакции титрования определяется доля платины, локализованной в мезопорах (вторичная пористость) и на внешней поверхности цеолита.

Каталитические исследования реакции селеккрекинга *n*-гексана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора и расположенным по оси реактора термодинамическим карманом. Загрузка катализатора в реактор — 2 см³ фракции 0,25–0,75 мм. После загрузки катализатор восстанавливали в токе очищенного водорода при ступенчатом подъеме температуры до 500 °С и выдержкой в течение 1 ч при этой температуре. Каталитическую реакцию проводили в интервале температур 200–400 °С при давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 2 ч⁻¹ и мольном соотношении $H_2/n-C_6 = 5/1$.

Сырье — *n*-гексан марки х.ч., осушенный на молекулярном сите NaX, подавали насосом-дозатором в тройник смешения с водородом и затем в реактор. Продукты реакции анализировали on-line с помощью хроматографа Цвет-800 на капиллярной колонке Petrocol DH 50.2.

Обсуждение результатов

Характеристика катализаторов на основе феррьерита представлена в табл. 1.

Для приготовления катализаторов использовали H-форму феррьерита, поэтому для адсорбционного закрепления платины на катионообменной матрице применяли в качестве исходного предшественника активного компонента аммиакат платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Эффективный размер гидротированной формы аммиаката Pt составляет около 0,46 нм [14], что близко к размерам входных окон феррьерита и может затруднить диффузию комплекса в цеолит-

ные полости. Известно, что адсорбция катионов металлов при повышенной температуре способствует эффективному проникновению катионов в β -полости цеолитов типа Y [15]. Поэтому для увеличения подвижности платинового комплекса в растворе пропитка велась при повышенных температурах от комнатной и до 150 °С (табл. 1). Для пропитки катализаторов серии Pt/FER-1–4 использовали одинаковый по составу раствор, который при 100 % сорбции комплекса должен обеспечить массовое содержание платины в цеолитной матрице около 5 %. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры до 150 °С массовое содержание нанесенной на цеолит платины увеличивается более чем в 2 раза — от 1,3 до 2,8 %. Следовательно, увеличение температуры во время адсорбции платинового комплекса способствует продвижению фронта сорбции платины вглубь каналов и ее закреплению на обширной внутренней поверхности цеолита.

В табл. 1 приведены величины поглощения кислорода на платине (ОТ) в единицах атом О/атом Pt, измеренные методом (O₂–H₂)-титрования. Эксперименты по титрованию выполнены на исходной поверхности восстановленных катализаторов, когда величина поглощения кислорода (ОТ) характеризует всю доступную для хемосорбции поверхность нанесенного металла. Второе измерение по реакции титрования выполнено после предварительной адсорбции цеолитными катализаторами паров воды при P/P_s по методике [13], когда микропоры матрицы заполняются адсорбированной водой и платина, локализованная в микропорах, становится недоступной для молекул кислорода при титровании. Величина поглощения кислорода, измеренная при титровании после блокировки микропор водой (ОТ_{H₂O}), характеризует поверхность платины, локализованной снаружи цеолитных каналов.

Таблица 1

Характеристика катализаторов Pt/феррьерит

Индекс	Температура пропитки, T, °C	Содержание платины, мас. %	Поглощение кислорода, ОТ, атом О/атом Pt		Доля поверхности платины, %	
			ОТ	ОТ _{H₂O} *	снаружи	в каналах
Pt/FER-1	20	1,3	0,55	0,44	80	20
Pt/FER-2	60	2,0	0,60	0,28	74	26
Pt/FER-3	90	2,5	0,66	0,35	53	47
Pt/FER-4	150	2,8	0,93	0,36	39	61
* Поглощение кислорода при (O ₂ –H ₂)-титровании после предварительной адсорбции паров воды при $P/P_s = 0,3$.						

Прямое измерение количества платины снаружи каналов, рассчитанное из данных титрования с адсорбированной водой (см. табл.1), показало, что пропитка носителя аммиаком на стадии нанесения платины при температурах, отличающихся от комнатной, способствует увеличению поверхности платины внутри каналов цеолита. Соответственно вклад в суммарную поверхность от «наружной» платины в ряду катализаторов Pt/FER-1—4 снижается с 80 до 39 %. Как видно из данных хемосорбции (см. табл. 1), с увеличением концентрации Pt количество поглощенного кислорода ОТ в расчете на один атом Pt также возрастает, что напрямую подтверждает увеличение дисперсности. Это служит дополнительным экспериментальным свидетельством в пользу продвижения фронта сорбции в каналы и закреплению Pt на обширной внутренней поверхности цеолитной матрицы.

В табл. 2—3 представлены результаты адсорбционных исследований параметров пористой структуры исходного носителя феррьерита и катализаторов после нанесения на цеолит платины. Для оценки возможных эффектов блокировки цеолитных каналов нанесенной платиной текстурные характеристики определяли по изотермам адсорбции газов N_2 , CO_2 и H_2 , имеющим различные эффективные размеры молекул. Согласно [16], кинетический диаметр для молекул $N_2 = 0,380$ нм, $CO_2 = 0,33$ нм и $H_2 = 0,283$ нм. Расчеты, выполненные на основании

изотерм адсорбции (табл. 2), показывают, что предельные количества адсорбированных газов при $P = 1$ атм (адсорбционная емкость) достаточно близки для всех адсорбатов. Поэтому можно сделать заключение о примерно одинаковой доступности микропор в каналах исходного феррьерита и об отсутствии заметных искажений при анализе микроструктуры по изотермам адсорбции исследованных зондовых молекул.

В табл. 3 приведены текстурные характеристики цеолита и катализаторов, полученные из анализа изотерм адсорбции N_2 и CO_2 . Дано сравнение характеристик пористой структуры исходного феррьерита и в катализаторе с массовым содержанием Pt 2,8 % (Pt/FER-4). Также приведены сравнительные данные пористой структуры феррьерита, обработанного раствором аммиака для оценки возможных изменений текстурных характеристик вследствие растворения цеолита в растворе для пропитки.

Из таблицы следует, что в исходной матрице и в катализаторе объем микропор составляет 0,14—0,15 $см^3/г$, а величина их поверхности 300—385 $м^2/г$. Согласно данным [7], свободный объем феррьерита 0,28 $см^3/г$, а плотность каркаса 1,76 $см^3/г$. Рассчитанный из структурных данных объем микропор составляет $0,28/1,76 = 0,16$ $см^3/г$, что согласуется с результатами расчета по адсорбции N_2 и CO_2 . После нанесения платины до 2,8 мас.% фронт сорбции активного компонента продвигается в область микропор цеолита. На это указывают увеличение хемосорбции кислорода и увеличение поверхности платины в каналах (см. табл. 1). Вместе с тем проникновение металла, согласно результатам табл. 3, заметно не снижает объем микропор и площадь их поверхности. Таким образом, следует полагать, что доступность микропор в катализаторе сохраняется на том же уровне, что и для исходного цеолита. Поэтому селективность цеолитной матрицы пропускать в каналы только нормальные парафиновые

Таблица 2

Адсорбция азота, диоксида углерода и водорода на феррьерите (FER) при давлении 760 мм рт. ст.

Адсорбат	Температура адсорбции, T , °C	Адсорбированное количество, мкмоль/г
N_2	–195,8	4018
CO_2	0	3570
H_2	–195,8	3676

Таблица 3

Характеристики пористой структуры образцов (FER) по адсорбции азота (–195,8 °C), диоксида углерода (0 °C)

Образец	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Объем пор, V_{Σ} , $см^3/г$	Объем микропор, $V_{микро}$, $см^3/г$		Поверхность микропор, $S_{микро}$, $м^2/г$	
			N_2	CO_2	N_2	CO_2
FER	365	0,22	0,14	–	310	–
FER обработан NH_4OH	374	0,24	0,15	0,15	330	381
2,8 мас.% Pt/FER	363	0,22	0,14	0,15	300	385

углеводороды состава C_6-C_8 должна сохраняться в катализаторах без изменений.

На рис. 1—3 представлены результаты реакции превращения *n*-гексана на феррьерите и катализаторах Pt/FER. Из рис. 1 следует, что исходный цеолит (образец FER) активен в реакции превращения *n*- C_6 в диапазоне температур 250—470 °С, при этом 50 %-ная конверсия достигается при температуре 360 °С, а 100 %-ная конверсия *n*-гексана — при 470 °С. Наибольший выход продуктов селективного крекинга наблюдается при температурах 400—410 °С (рис. 2). В области более высоких температур конверсия достигает 95—98 %, однако выход продуктов C_3-C_4 снижается, что свидетельствует о протекании вторичных реакций с образованием газообразных продуктов состава C_1-C_2 . Активность в направлении изомеризации *n*-гексана для исходного цеолита невелика. По данным на рис. 3, выход изомеров гексана составляет 3—4 % в диапазоне температур 340—370 °С.

Нанесение на феррьерит Pt существенно увеличивает конверсию *n*-гексана (рис. 1). Конверсия на уровне 50 % для катализаторов Pt/FER достигается при температурах 280—290 °С, что на 70—80 °С ниже, чем для исходного цеолита.

В отличие от цеолита реакция превращения *n*-гексана после нанесения Pt протекает по двум направлениям. Первое обусловлено селективным гидрокрекингом *n*-гексана в цеолитных каналах с участием закрепленной в каналах платины. Как следует из результатов, представленных в табл. 1, в ряду образцов от Pt/FER-1 до Pt/FER-4 возрастает доля платины, локализованной в цеолитных каналах. Повышается и активность катализаторов — на возрастание активности в ряду образцов Pt/FER указывает уменьшение температуры реакции, которая необходима для достижения одинакового выхода газообразных продуктов селектокрекинга C_3-C_4 (рис. 2).

Второе направление превращения *n*-гексана обусловлено образованием углеводородов изомерного строения и связано с наличием платины в мезопорах (вторичная пористость) и на внешней поверхности цеолита. Внутри каналов углеводороды изомерного строения не образуются, так как их кинетический диаметр превышает размеры цеолитных каналов феррьерита. Как видно из рис. 3, выход изомеров гексана увеличивается с возрастанием доли наружной Pt.

В табл. 4 представлены показатели превраще-

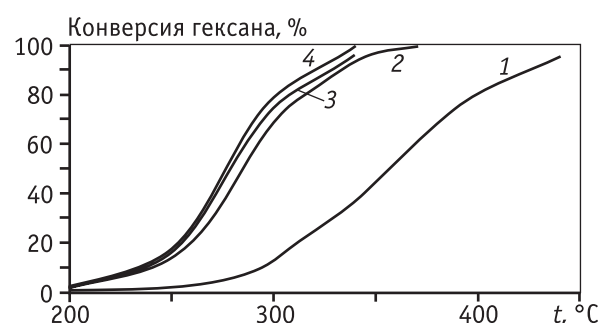


Рис. 1. Конверсия *n*-гексана в зависимости от температуры превращения на цеолите FER и на катализаторах Pt/FER

FER (1), Pt/FER-1 (2), Pt/FER-3 (3), Pt/FER-4 (4)

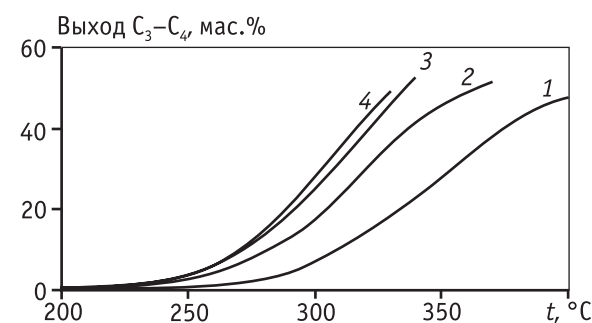


Рис. 2. Выход C_3-C_4 в зависимости от температуры превращения *n*-гексана на цеолите FER и на катализаторах Pt/FER с различной долей Pt внутри каналов цеолита FER (1), Pt/FER-1 (2), Pt/FER-3 (3), Pt/FER-4 (4)

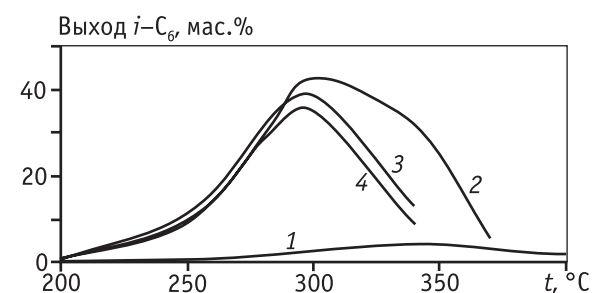


Рис. 3. Выход изомеров гексана в зависимости от температуры превращения *n*-гексана на цеолите FER и на катализаторе Pt/FER с различной долей Pt на внешней поверхности цеолита

FER (1), Pt/FER-1 (2), Pt/FER-3 (3), Pt/FER-4 (4)

ния *n*-гексана при температуре 300 °С, при которой конверсия *n*-гексана приближается к 80 %. Дальнейший подъем температуры вызывает снижение селективности и развитие вторичных реакций с образованием газообразных продуктов состава C_1-C_2 . Из приведенных результатов следует, что

Таблица 4

Показатели реакции превращения *n*-гексана на катализаторах с различной долей Pt внутри каналов и снаружи

Индекс образца	Доля поверхности платины, S_{Pt} , %		Конверсия <i>n</i> -гексана, %	Селективность по направлениям, %	
	внутри каналов	снаружи		селектокрекинг	изомеризация
Pt/FER-1	20	80	68	26	63
Pt/FER-2	26	74	71	28	55
Pt/FER-3	47	53	75	33	47
Pt/FER-4	61	39	78	46	45

Примечание. Условия реакции: $t = 300$ °C, $P = 1,5$ МПа, ОСПС = 2 ч^{-1} , $H_2/n\text{-}C_6 = 3$.

в ряду катализаторов Pt/FER-1–4 с увеличением доли платины внутри каналов цеолита от 20 до 61 % конверсия гексана увеличивается от 68 до 78 %. При этом селективность гидрокрекинга возрастает от 26 до 46 %. Селективность реакции изомеризации, напротив, падает с увеличением доли внутриканальной платины и растет с увеличением доли платины снаружи каналов. Полученные результаты объясняются тем, что внутри каналов цеолита могут протекать только реакции крекинга с расщеплением парафиновых углеводородов нормального строения. На поверхности цеолита возможны оба направления превращения *n*-гексана — изомеризация и гидрокрекинг.

При температуре до 300 °C на поверхности катализаторов Pt/FER-1–4 в основном протекают реакции изомеризации *n*-гексана, при этом чем больше платины на внешней поверхности (максимальная доля — для Pt/FER-1), тем выше выход изомеров. И, наоборот, чем больше платины сосредоточено на внутренней поверхности цеолита (максимальная доля — для Pt/FER-4), тем больше выход продуктов C_3 – C_4 . При температуре выше 300 °C селективности, а следовательно, и выходы продуктов по обоим направлениям снижаются за счет усиления реакций вторичного крекинга продуктов превращения на внешней поверхности цеолита.

Заключение

Разработан способ приготовления платиносодержащих катализаторов на основе цеолита феррьерит. Подобраны условия синтеза катализаторов для преимущественного закрепления платины на внутренней поверхности цеолита (в каналах).

В результате нанесения платины на феррьерит активность катализаторов в реакции превращения

n-гексана увеличивается, проявляясь тем, что конверсия на уровне 50 % достигается при температурах на 70–80 °C ниже, чем для цеолита. При нанесении платины из раствора аммиака в диапазоне температур 90–150 °C более половины (50–60 %) активной поверхности Pt локализуется внутри цеолитных каналов. Оставшаяся поверхность платины сосредоточена в области вторичной пористости (мезопоры) и на внешней поверхности феррьерита.

Исследование превращения *n*-гексана показало, что платина существенно изменяет направление превращения *n*-гексана. В интервале температур до 300 °C на катализаторах Pt/FER протекают реакции гидрокрекинга *n*-гексана в каналах цеолита с участием закрепленной в них платины. Платина, локализованная на внешней поверхности цеолита, обуславливает интенсивное протекание реакции изомеризации. Выход изомеров гексана достигает 46–47 мас. %.

Применение систем на основе Pt/FER для селективного удаления *n*-парафинов в процессах типа селектоформинг имеет преимущества, обусловленные превращением углеводородов $n\text{-}C_6$ – C_8 как в направлении образования сжиженных газов состава C_3 – C_4 , так и к увеличению содержания в жидких продуктах изомеров, имеющих более высокие октановые числа. Применительно к облагораживанию высокооктановых компонентов — риформинг-бензину, изомеризату — переработка их на феррьеритсодержащих катализаторах с добавками платины позволит улучшить октановые и экологические показатели этих компонентов.

Практическое использование разработанных катализаторов возможно после дооборудования действующих промышленных установок риформинга дополнительным реактором. Применение катализаторов на основе Pt/феррьерит в последнем по ходу

реакционной смеси реакторе позволит селективно удалять низкооктановые непревращенные парафиновые углеводороды с увеличением октанового числа продукта — риформинг-бензина на 3—5 пунктов.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118, г. Москва «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
2. *Maesen T.L.M., Beerdse E.* // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 273. P. 278.
3. *Chen N.G.* // Oil and Gas J. 1968. № 47. P. 154.
4. Пат. 3379640 (США), 3844934 (США), 3849290 (США).
5. *Георгиевский В.Ю., Маслянский Г.Н., Розенблит А.Б.* // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 10. С. 14.
6. *Бровко В.Н., Бурсиан Н.Р., Варшавский О.М.* // Химия и технология топлив и масел. 1991. № 11. С. 2.
7. *Meier W.M., Olson D.H.* // Atlas of zeolite structure types. Butterworths. London, 1987. P. 167.
8. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 310.
9. *Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H. et.al.* // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 8. P. 1739.
10. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд. ВАНЗ, 1972. С. 126.
11. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 703.
12. *Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1414.
13. *Drozдов V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P., Smolikov M.D., Kireeva T.V.* // In: Abstracts (Part I) Russian-Korean Seminar on Catalysis, N-sk. 1995. P. 67.
14. *Гринберг А.А.* Введение в химию координационных соединений. М.: Химия, 1966. С. 682.
15. *Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. С. 261.
16. *Брек С.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1987. С. 778.

УДК 544.478.023.5; 544.476.2;
544.473-039.63

ПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА МАССИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. Ю.И. Бауман,
И.В. Мишаков, А.А. Ведягин,
С.В. Дмитриев, М.С. Мельгунов,
Р.А. Буянов

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Введение

Производство хлорорганических соединений является одним из наиболее многотоннажных в химической промышленности. Оно потребляет до 75 % всего производимого хлора. При этом (в мировом масштабе) образуются миллионы тонн хлорорганических отходов (ХОО) [1]. Почти все они чужеродны природе (ксенобиотики), токсичны, кан-

церогенны и способны к накоплению в пищевых цепочках [2].

Вследствие этого на протяжении последних десятилетий в мире ведутся многочисленные исследования и разработки методов уничтожения ХОО или их переработки в полезные продукты. Поток публикаций и патентов на эту тему в мировой на-

учно-технической литературе столь велик, что практически не поддается обстоятельному рассмотрению даже в виде монографического обзора. Так, в 1996 г. в Институте катализа СО РАН был подготовлен аннотированный указатель публикаций по этой проблеме всего за 5 лет и лишь на основе бюллетеня ВНИИПИ «Изобретения стран мира» и российского журнала «Химия» [3]. Он содержал около 380 ссылок, что составило малую часть публикаций. Поэтому здесь мы ограничимся лишь тем, что перечислим методы (термические, адсорбционные, химические, физические, каталитические и биохимические), посредством которых предпочтительно ведутся исследования по утилизации ХОО. Каждый из методов имеет свои недостатки, что и делает актуальным продолжение работ по данной проблеме.

Исследования последних лет позволяют отдать предпочтение каталитическим способам. Определенные успехи достигнуты при использовании метода каталитического гидрохлорирования ХОО на $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе в производстве винилхлорида [4] и метилхлорида [5]. Гидрохлорированию подвергались смеси 1,1,2-трихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, перхлорэтилена, трихлорэтилена, а также метилхлорида, хлороформа, тетрачлорида углерода и др.

В предлагаемой статье изложены результаты исследований утилизации ХОО методом их каталитического разложения с образованием полезных продуктов: HCl и углеродных наноразмерных волокон (УНВ). При этом рассмотрены возможность и условия применения нового типа катализаторов в виде массивных металлов VIII подгруппы и их сплавов. Интерес к этим системам обусловлен тем, что способ получения таких катализаторов основан на принципе самоорганизации, происходящей под воздействием реакционной среды. Направлен-

ный процесс углеродной эрозии массивных сплавов приводит к формированию однородных по размеру активных центров роста УНВ, отличающихся высокой производительностью по углеродному продукту.

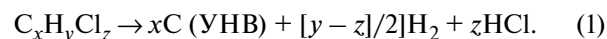
Основные представления о механизме каталитического разложения углеводородов с образованием УНВ

В настоящее время механизм каталитического разложения углеводородов с образованием УНВ расшифрован и получил название «механизм карбидного цикла» [6, 7]. Процесс состоит из двух стадий:

1. *Химическая стадия*: каталитическое разложение углеводорода на углерод и водород через промежуточные поверхностные карбидоподобные соединения на некоторых гранях дисперсных частиц металлов подгруппы железа, их композиций и сплавов с некоторыми другими металлами. Грани с более выраженными каталитическими функциями, на которых происходит разложение углеводородов, названы «лобовыми».

2. *Физическая стадия*: диффузионный перенос атомов углерода через объем металлической частицы от «лобовой» грани к «тыльной», образование на ней зародышей графитовой фазы с последующим ростом УНВ с разными кристаллографическими и морфологическими характеристиками.

Было показано, что механизм карбидного цикла реализуется также в ходе разложения хлорпроизводных углеводородов [8, 9]. В общем виде уравнение каталитического разложения таких углеводородов и формирования фазы углерода (УНВ) можно представить в виде:



Из этого следует, что для протекания процесса необходимо, чтобы дисперсные металлические частицы катализатора обладали открытыми и доступными лобовыми и тыльными гранями, на которых реализуются обе упомянутые стадии.

Ранее было установлено, что функционирование «механизма карбидного цикла» на дисперсных частицах металлов, в зависимости от их состава, ограничено определенными размерами частиц (3–1000 нм) [10]. Такие дисперсные системы получают соответствующими методами синтеза: соосаждением из растворов, нанесением на инертные носители, механохимическим диспергированием и др.

Бауман Ю.И. – инженер группы мембранно-каталитических процессов (ГМКП). Тел.: (383) 326-97-70. E-mail: bauman@catalysis.ru

Мишаков И.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, руководитель группы МКП. Тел.: (383) 326-94-06. E-mail: mishakov@catalysis.ru

Ведягин А.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник ГМКП. Тел.: (383) 330-87-67. E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Дмитриев С.В. – лаборант-исследователь в ГМКП. Тел.: (383) 326-96-70. E-mail: ds24.mnp@gmail.com

Мельгунов М.С. – канд. хим. наук, зав. лабораторией исследования текстуры катализаторов. Тел.: (383) 330-92-55, 326-97-97. E-mail: max@catalysis.ru

Буянов Р.А. – д-р. хим. наук, советник РАН. Тел.: (383) 326-95-02. E-mail: buyanov@catalysis.ru

Из изложенного следует, что применение в качестве катализаторов массивных металлов требует их предварительной активации. Иными словами, необходимо диспергировать их поверхностный слой, чтобы возникающие при этом дисперсные частицы обладали как лобовыми, так и тыльными свободными участками поверхности.

Экспериментальная часть

В качестве массивных металлических катализаторов были использованы никелевая лента (чистота 99,99 %), нихром (проволока диаметром 0,1 мм) марки Н80Х20 (сплав 80 % никеля и 20 % хрома) и хромель (проволока диаметром 0,3 мм) — сплав 90 % никеля и 10 % хрома. Предварительная обработка металлических образцов, т.е. их активация, осуществлялась в 2 вариантах: кислотным травлением (обработка смесью концентрированных кислот HCl и HNO_3 (3 : 1) в течение 3 мин) либо окислительно-восстановительной обработкой (поочередное окисление в потоке воздуха и восстановление в потоке водорода при 600 °С, 3 цикла).

Кинетические исследования процесса образования углеродных волокон в результате каталитического разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащённом микровесами Мак-Бена [11]. Катализатор загружался в виде кусочка проволоки, закрученной в спираль, навеска составляла $3,0 \pm 0,1$ мг. Состав исходной реакционной смеси: аргон, насыщенный парами ДХЭ (7 об. %), и избыток водорода (38 об. %), необходимый для стабильной работы катализатора. Измерения проводили в температурном интервале 550—700 °С. Массу образца контролировали каждые 2 мин. Сравнение активности катализаторов проводилось по скорости накопления и максимальному выходу углеродного продукта, образующегося за счет разложения ДХЭ. Закончив эксперимент, образцы охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры.

Вторичную структуру и морфологию образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6460. Прибор предназначен для исследования образцов в интервале от 5х до 300000х.

Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получены с использованием прибора JEM-2010CX (ускоряющее напряжение — 100 кВ, разрешение 1,4 Å по линиям), совмещенного с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДА).

Обсуждение результатов

Проведенные ранее исследования показали, что для процесса каталитического разложения ДХЭ на массивных металлах и их сплавах характерен «индукционный период» (ИП) [12]. На рис. 1, а ИП представлен в виде начального отрезка времени, в течение которого прирост массы образца не наблюдается. Для сокращения продолжительности индукционного периода были применены 2 способа активации массивных катализаторов — кислотное травление и окислительно-восстановительная обработка.

Оба способа обработки приводят к предварительной грубой реконструкции поверхности сплава (металла) и сокращению ИП. Так, изменение структуры поверхности массивных сплавов под действием кислот происходит за счет растворения элементов, входящих в их состав. Из-за разной химической природы элементов они вытравливаются с разной скоростью, что приводит к изменению состава сплава в приповерхностных слоях и образованию «каверн». Однако в результате обработки поверхности сплава происходит частичная потеря активного компонента, что является серьезным недостатком метода. Окислительно-восстановительная активация (ОВ-активация) вызывает образование микродоменов на поверхности массивного сплава. Такой тип обработки не изменяет состав сплавов и представляется наиболее перспективным. В результате кислотной обработки поверхности индукционный период сокращается с 3 ч до 40 мин (рис. 1, б), а пос-

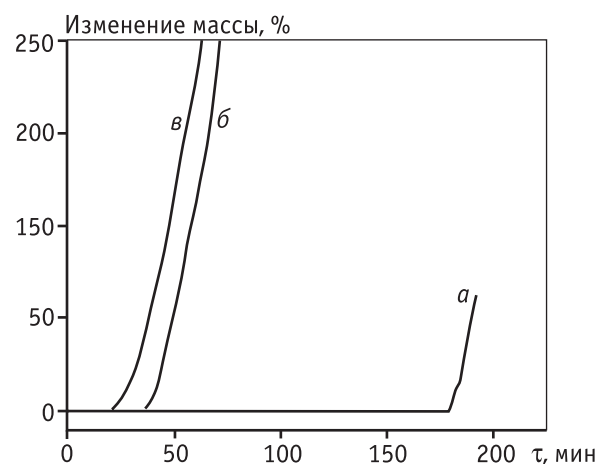


Рис. 1. Влияние условий активации поверхности никель-хромового сплава на скорость разложения ДХЭ: без предварительной активации (а); обработка смесью кислот (б); ОВ-активация (в)

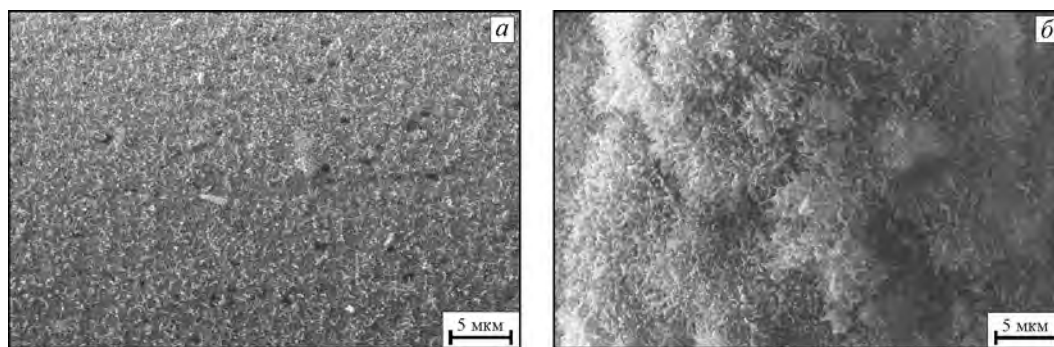


Рис. 2. Снимки СЭМ поверхности нихрома после 16-минутного контакта с парами ДХЭ при 550 °С: необработанная (а); после ОВ-активации (б)

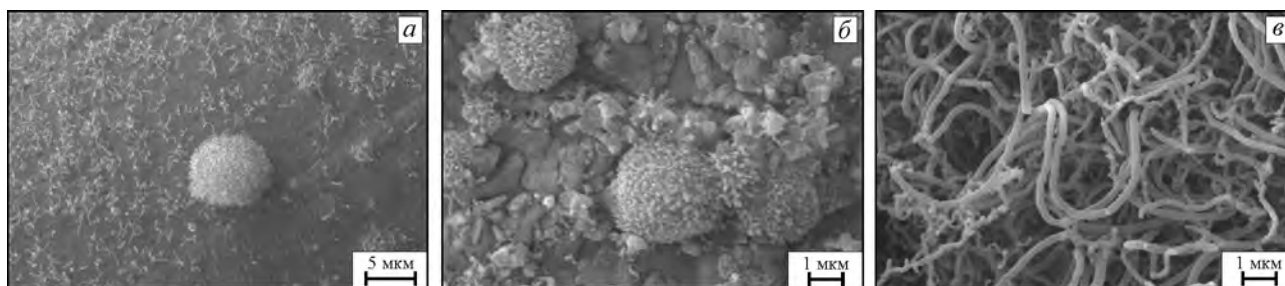
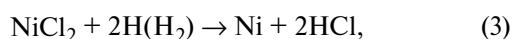
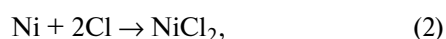


Рис. 3. Снимки СЭМ поверхности нихрома (а) и никелевой ленты (б) после 12-минутного контакта с ДХЭ и конечного продукта (в), образующегося за 2 ч при 550 °С

ле ОВ-активации процесс интенсивного образования углеродного продукта на массивных катализаторах начинается уже через 20 мин (рис. 1, в), т.е. продолжительность ИП сокращается практически на порядок.

На рис. 2 приведены снимки СЭМ, подтверждающие роль стадии активации. Во время ИП происходит реконструкция поверхностного слоя сплава с образованием дисперсных частиц металла — доменов, обладающих комплексом свойств, необходимых для реализации механизма карбидного цикла. Такая самоорганизация активных доменов происходит в результате протекания на поверхности металла двух реакций:



где источником хлора является первичная реакция взаимодействия дихлорэтана (или другого хлорорганического соединения) с никелевым сплавом. На рис. 3 приведены снимки СЭМ активированных поверхностей образцов во время ИП (рис. 3, а, б) и после разложения хлоруглеводородов с образованием УНВ (рис. 3, в).

Для определения зависимости скорости разложе-

ния ДХЭ от концентрации хрома в сплаве с никелем были испытаны никелевая лента, нихром и хромель. В табл. 1 представлена зависимость выхода углеродного продукта от содержания хрома в сплаве с никелем. Как видно из данных, хром в составе исходного сплава оказывает решающее влияние на стабильность работы катализатора, что позволяет достигать значительно большего выхода углеродного продукта в пересчете на 1 г металла (катализатора).

Из табл. 1 также следует, что появление хрома в составе массивного никелевого сплава увеличивает продолжительность ИП с 20 до 40 мин. Однако вместе с этим наблюдается существенное увеличение каталитической активности частиц (центров роста УНВ), образующихся в результате углеродной эрозии массивного сплава Ni—Cr.

Доказательством этого утверждения служат данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показанные на рис. 4. На снимках образцов УНВ, полученных из 1,2-дихлорэтана на никелевой ленте (а) и сплаве никеля с 20 % хрома (б), видно, что они содержат значительное количество металлических сплавных частиц. Размер образующихся частиц — 100—300 нм. Они выступают в качестве активных центров роста углеродных наноструктур. В табл. 2 приведены данные

Таблица 1

Зависимость выхода углеродного продукта при разложении ДХЭ от концентрации хрома в сплаве с никелем

Состав катализатора, %	Содержание хрома, мас. %	Индукционный период, мин	Выход УНВ, г/г катализатора
Ni – 99,99	0	20	2,3
NiCr (хромель)	10	25	3,5
NiCr (нихром)	20	40	39

Примечание. Температура – 550 °С, время разложения – 7 ч, исходная смесь: 7 об. % ДХЭ, 38 об. % Н₂, остальное – аргон.

Таблица 2

Состав частиц, образованных из никель-хромового сплава Н80Х20 в процессе разложения 1,2-дихлорэтана при 550 °С

Тип частиц	Содержание атомов элементов, %			
	Cl	Fe	Cr	Ni
Активные	1,3	1,5–3,0	0,3–0,9	98,7
Неактивные	2,8	4,7	85,3	7,2

Примечание. Данные ЭДА.

энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДА) по составу частиц, образующихся из никель-хромового сплава.

На основании представленных данных можно утверждать, что под влиянием агрессивной среды происходит не просто эрозия поверхности нихрома, но его диспергирование и перераспределение химического состава, сопровождающееся «выходом» активного никеля из состава сплава. В результате компоненты сплава Н80Х20 перераспределяются с образованием 2 типов металлических частиц:

1. *Активные частицы.* Содержат в основном никель с примесью железа и хрома. На активных частицах протекает разложение ДХЭ с образованием углеродных волокон.

2. *Неактивные частицы.* Эти частицы обогащены хромом с примесью железа и никеля. Они не связаны с углеродными нановолокнами и не участвуют в их синтезе.

Анализ газовой фазы показал отсутствие паров каких-либо хлоруглеводородов, что означает их полное превращение на массивных катализаторах. В состав основных газовых продуктов входят хлороводород и метан, образующийся в результате частичного гидрирования (метанирования) углеродного продукта в условиях избытка водорода.

Результаты ресурсных испытаний (см. рис. 5) по-

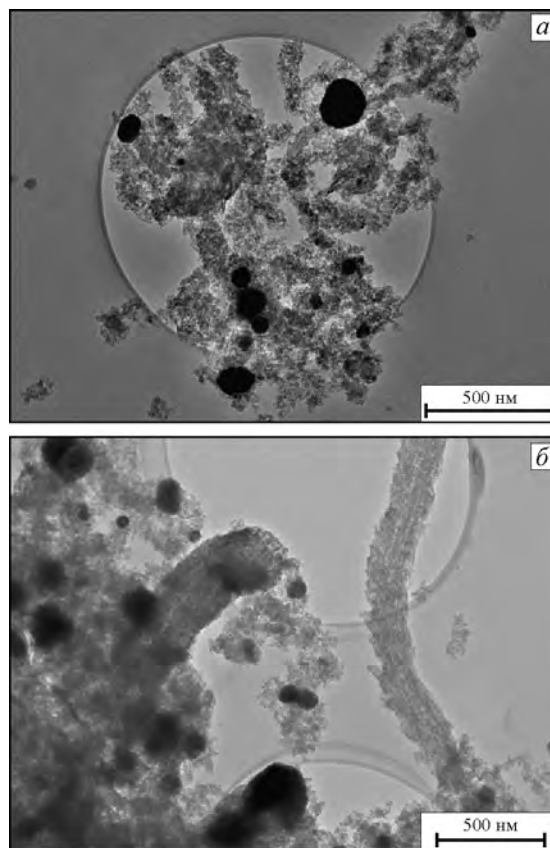


Рис. 4. Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного при 550 °С на никелевой фольге (а) и нихроме (б)

казали, что частицы никеля, содержащие в своем составе Cr, активнее и более устойчивы к дезактивации, чем частицы, образованные из массивного никеля. Представленная диаграмма иллюстрирует, насколько никель-хромовый сплав (Н80Х20) активнее массивного никеля. Так, если в случае массивного никеля выход углеродного продукта за 28 ч составляет около 50 г/г катализатора, то для нихрома он превышает 400 г/г катализатора.

Следует отметить, что нанесенные Ni-катализаторы, разрабатываемые для процесса переработки

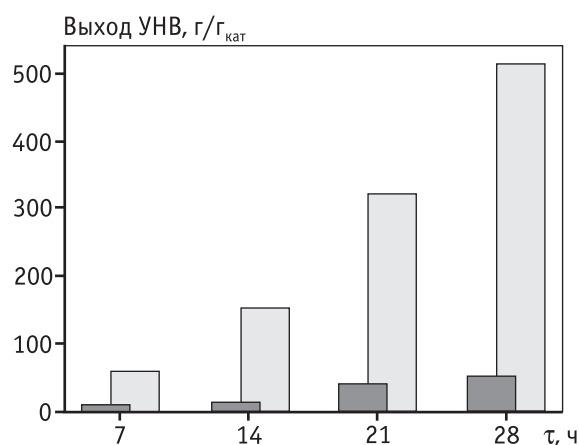


Рис. 5. Зависимость выхода УНВ от времени в процессе разложения ДХЭ на никелевом (темная заливка) и никель-хромовом (светлая заливка) массивных катализаторах при 550 °С за 28 ч

ДХЭ с образованием УНВ, также проигрывают в активности массивным сплавам (табл. 3).

Видно, что активность катализаторов на основе массивных сплавов (металлов) в несколько раз превышает таковую для нанесенных Ni-катализаторов в разложении 1,2-дихлорэтана с получением УНВ. Выход

нановолокон на катализаторах, полученных методами соосаждения гидроксидов и механохимической активации, в несколько раз меньше выхода углеродного продукта, полученного на массивных катализаторах.

Использование в качестве катализатора массивного сплава упрощает технологию его приготовления, а отсутствие в составе катализатора традиционных инертных носителей упрощает процедуру очистки УНВ от примесей фрагментов катализатора.

Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного при разложении ДХЭ на массивных металлах (рис. 6), показали, что в данных условиях образуются так называемые «перистые» углеродные нановолокна, обнаруженные нами ранее на нанесенных катализаторах Ni/Al₂O₃ [9]. Углеродные волокна перистой морфологии характеризуются крайне неупорядоченной, фрагментированной структурой и обладают высокой удельной поверхностью (до 400 м²/г). Такой продукт рассматривается в качестве перспективной добавки, повышающей физико-механические характеристики различных композиционных материалов (прочность, устойчивость к истиранию) или придающей им новые свойства (например, электропроводность).

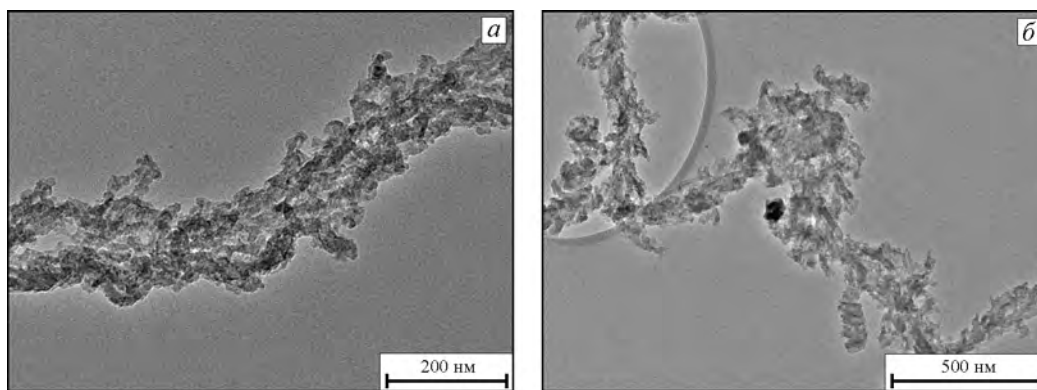


Рис. 6. Снимки ПЭМ углеродного продукта, полученного на массивных катализаторах при разложении 1,2-дихлорэтана

Таблица 3

Выход углеродного продукта, полученного при разложении ДХЭ за 4 ч при 600 °С на массивных сплавах и нанесенных Ni-катализаторах

Катализатор	Метод приготовления	Состав катализатора, %	Выход УНВ, г/г катализатора
Ni/Al ₂ O ₃	Соосаждение	Ni – 90, Al ₂ O ₃ – 10	7,8
Ni/Al ₂ O ₃	МХА	Ni – 90, Al ₂ O ₃ – 10	2,4
Ni–Cu/Al ₂ O ₃	МХА	Ni – 78, Cu – 12, Al ₂ O ₃ – 10	2
Ni (массивный металл)	Самодиспергирование	Ni – 99,99	20
Ni–Cr (массивный сплав)	То же	Ni – 80, Cr – 20	90

Выводы

1. Предложен способ переработки хлорорганических отходов с получением углеродных нановолокон на катализаторах нового типа, представляющих собой массивный металлический никель и его сплавы с хромом — нихром (сплав 80 % никеля и 20 % хрома) и хромель (90 % никеля и 10 % хрома).

2. Изучены особенности процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана на массивных никелевых катализаторах. Показана необходимость и предложены способы предварительной активации поверхности массивных катализаторов — кислотное травление и окислительно-восстановительная обработка.

3. Показана диспергирующая и стабилизирующая роль хрома в составе никель-хромовых массивных катализаторов, изучена зависимость каталитических свойств от содержания хрома: наиболее высокий выход УНВ получен на нихроме.

4. Проведены сравнительные испытания никелевых катализаторов в процессе каталитического разложения 1,2-дихлорэтана с образованием углеродных нановолокон. Показаны преимущества массивных металлических катализаторов над никелевыми системами, приготовленными методами соосаждения и механохимической активации.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (проект №МК-3711.2011.3) и проекта ОХНМ РАН (№ 5.2.2).

Авторы благодарны А.Н. Серковой и В.И. Зайковскому за помощь в исследованиях методами электронной микроскопии.

Литература

1. Воронков М.Г., Татарова Л.А., Трофимова К.С., Верховина Е.И., Халиуллин А.К. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 393.
2. Карташов Л.М., Коблов А.А., Ткач Д.В. // *Вестник МИТХТ*. 2007. № 6. Т. 2. С. 35.
3. Методы обезвреживания хлорорганических соединений. Аннотированный указатель. Гос. научный центр «Институт катализа СО РАН». Новосибирск. 1996.
4. Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов Л.А., Калужная Т.А. // *Катализ в промышленности*. 2009. № 3. С. 23.
5. Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Калужная Т.А., Ткач Д.В. // *Катализ в промышленности*. 2010. № 3. С. 36.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // *Успехи химии*. 2000. № 7. С. 675.
7. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // *Катализ в промышленности*. 2006. № 2. С. 3.
8. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // *Докл. Акад. наук*. 2002. Т. 386(1). С. 33.
9. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 6. С. 916.
10. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1995. Т. 3. С. 177.
11. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42. № 4. С. 598.
12. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Буянов Р.А., Ведягин А.А., Володин А.М. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 4. С. 557.

УДК 544.478-03 +
+ 502.3 : 621.43.064

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТАБИЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

© 2012 г. **Е.А. Аликин**¹,
С.Ю. Бочкарев¹, **С.П. Денисов**¹,
Н.М. Данченко¹, **В.Н. Рычков**²,
А.С. Волков², **А.С. Карпов**²

¹ 000 «Экоальянс», Новоуральск

² Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Введение

Проблема снижения вредных веществ (CO , CH_x , NO_x) в отработавших газах двигателей с искровым зажиганием традиционно решается с помощью каталитических методов с использованием трехмаршрутного катализатора (TWC — Three Way Catalyst). Назначение катализатора TWC заключается в одновременном превращении CO , CH_x и NO_x в CO_2 , H_2O и N_2 . В состав TWC входят платиновые металлы (Pt, Pd, Rh), нанесенные на смешанный носитель из оксида алюминия и церийсодержащих оксидов [1].

Трехмаршрутные катализаторы работают в стехиометрических условиях сжигания топлива. При работе двигателя происходят колебания концентрации кислорода в отработавших газах. Применение церийсодержащих материалов связано со способностью катионов церия частично восстанавли-

ваться и окисляться в зависимости от присутствия кислорода в газовой фазе. Это свойство, характеризующееся кислородной емкостью (OSC), позволяет компенсировать колебания концентрации кислорода в отработавших газах, связанные с особенностями работы двигателя, поддерживая содержание кислорода на поверхности катализатора близким к стехиометрии. Благодаря этому одновременные окислительные и восстановительные реакции протекают эффективно.

В условиях высоких температур отработавших газов (выше 1000 °C [2]) активность катализаторов падает в основном из-за процессов спекания: происходит снижение удельной площади поверхности Al_2O_3 и CeO_2 , кислородной емкости CeO_2 , спекание платиновых металлов. Для эффективной работы катализатора значения площади его удельной поверхности и кислородной емкости необходимо поддерживать в диапазонах 40–100 м²/г и 0,1–0,25 ммоль О/г соответственно.

Диоксид церия спекается при температурах 700–800 °C [3, 4]. Наиболее распространенный способ повышения кислородной емкости и термической стабильности CeO_2 — создание твердого раствора с ZrO_2 со структурой флюорита [5]. Установлено, что $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в интервале химических составов $x = 0,5 \div 0,8$ ($\delta = 0 \div 0,25$) обладает наибольшей динамической кислородной емкостью (0,219 ммоль О/г) и высокой термической стабильностью (30–40 м²/г после отжига при $T = 900$ °C в течение 6 ч) [6–8].

Аликин Е.А. — инженер-физикохимик 000 «Экоальянс».
E-mail: malino_83@mail.ru

Бочкарев С.Ю. — инженер-физикохимик той же организации.
E-mail: botcha@yandex.ru

Денисов С.П. — канд. хим. наук, начальник лаборатории катализаторов той же организации. E-mail: spden@inbox.ru

Данченко Н.М. — канд. техн. наук, первый ген. директор той же организации

Рычков В.Н. — д-р хим. наук, проф., директор физико-технологического института ФГАОУ «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».
Тел.: (343) 375-41-51. E-mail: rych@dpt.ustu.ru

Волков А.С. — аспирант того же института. Тел.: (343) 266-04-72.
E-mail: titovlab@yandex.ru

Карпов А.С. — аспирант того же института. Тел. тот же.
E-mail: karpovant@mail.ru

Однако в данной области соотношений Ce/Zr твердый раствор является метастабильным. В частности, температура порядка 1000–1100 °С приводит к трансформации кубической фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,5 \div 0,8$) с выделением тетрагональной фазы, обогащенной цирконием [9].

Модифицирование Al_2O_3 определенными элементами замедляет фазовые переходы и повышает его термическую стабильность [10]. К подобным модификаторам относятся церий [11–13] и цирконий [10, 11]. В случае одновременного введения этих компонентов методом пропитки оксида алюминия стабилизирующее влияние оказывается более сильным, чем при модифицировании только церием. Более того, оксид алюминия способствует образованию $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с большей кислородной емкостью в сравнении с индивидуальным оксидом и позволяет сохранить высокие значения OSC после отжига при температуре 1000–1100 °С [13, 14]. Одновременное модифицирование оксида алюминия цирконием и церием ингибирует нежелательное взаимодействие CeO_2 с Al_2O_3 , приводящее к образованию алюмината церия CeAlO_3 [15].

Методом соосаждения возможно синтезировать композиции оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, которые обладают более высокой термической стабильностью фаз и OSC в сравнении с механической смесью порошков Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ [16, 17]. Вследствие высокой температуры плавления и химической инертности оксид алюминия является текстурным промотором. Равномерность перемешивания Al_2O_3 и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ зависит от соотношения их концентраций и условий приготовления композиции. В предельном случае смешение компонентов в масштабе отдельных кристаллитов, вероятно, будет вызывать наибольший взаимный промотирующий эффект.

Для получения наиболее термостабильной оксидной системы в работе синтезирован ряд составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с различным соотношением Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, проведены исследования физико-химических свойств и активности катализаторов на их основе.

Экспериментальная часть

Индивидуальный оксид $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ (CZ) и ряд композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ с массовым отношением Al_2O_3 к $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, равным 1 : 9 (A10-CZ); 1 : 3 (A25-CZ); 1 : 1 (A50-CZ) готовили методом прямого осаждения. Растворы нитратов Ce^{3+} ,

ZrO^{2+} , Al^{3+} смешивали в заданной пропорции; суммарная концентрация компонентов в пересчете на оксиды составляла 100 г/л. Полученный раствор осаждали, добавляя водный раствор аммиака ($C = 25\%$) по каплям при перемешивании. Смесь гидроксидов совместно с маточным раствором выдерживали 120 ч при 100 °С и атмосферном давлении. Затем осадки отфильтровывали и репульпировали в изопропиловом спирте. Полученные пастообразные материалы 12 ч высушивали при 100 °С и прокаливали 2 ч при 500 °С.

Содержание элементов в синтезированных образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Optima 4300 DV.

Физико-химические характеристики определяли для образцов в свежеприготовленном состоянии и после прокаливания при 1000 °С в течение 1 ч на воздухе.

Удельную поверхность и параметры пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на установке ASAP 2400.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku ULTIMA IV (излучение $\text{CuK}\alpha$) с использованием сцинтилляционного счетчика с кристалл-монокроматором на дифрагированном пучке. Рентгеновские спектры снимали с шагом по 2θ , равным $0,05^\circ$, и временем накопления в каждой точке 5 с. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по методу Вильямсона-Холла с использованием формулы Шерера.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на JEM-2010 с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX, снабженного Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью микронных измерений до 10 нм. Для помещения образца в электронный микроскоп использовали перфорированные углеродные подложки толщиной 10–20 нм, закрепленные на медных сетках.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) образцов в водороде проводили в точной установке. Перед съемкой спектров образцы выдерживали 3–5 мин в токе аргона. Снятие ТПВ спектров проводили при нагреве со скоростью 10 град/мин от комнатной температуры до 900 °С в потоке газовой смеси 10 об.% H_2 + 90 об.% Ar с объемом

ной скоростью 40 мл/мин. Съемку спектров проводили дважды для каждого образца с промежуточной выдержкой образца в токе кислорода при температуре 500 °С в течение 30 мин. Для анализа были использованы результаты второго измерения. По результатам теста определялось суммарное количество водорода (ммоль), поглощенного образцом в интервале 40–900 °С при линейном нагреве.

Измерение динамической кислородной емкости церийсодержащих оксидов проводили в составе блочного катализатора. Для прямого сравнения оксидов между собой в блочные образцы закладывалось одинаковое содержание $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ при одинаковой массе слоя катализатора. Для этого в оксиды CZ, A10-CZ и A25-CZ вводили дополнительное количество Al_2O_3 , его содержание во всех оксидных материалах составило 50 мас.%. Далее образцы были состарены при 1050 °С в течение 4 ч в кислородсодержащей атмосфере влажного азота (2 % O_2 + 10 % H_2O + 88 % N_2). Затем их смешивали с катализатором $\text{Pt}(0,8\text{ \%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 45 : 55 мас.% и готовили суспензии, которые впоследствии наносили на сотовый кордиеритовый носитель (диаметр – 25,4 мм; длина – 101,6 мм; плотность ячеек – 63 шт./см²). Таким образом, масса слоя в блочных катализаторах составляла 4,6 г, масса $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ – 1 г, масса Pt – 0,02 г.

Измерение OSC проводили на газоаналитическом стенде Noriba CTSJ-2003.12 методом отклика в реакции окисления CO [18]. Через образец катализатора подавали газовую смесь: O_2 – 0 или 1 об.%, CO – 0,65 об.%, CO_2 – 9,35 об.%, N_2 – остальное. Объемный расход составлял 20000 ч⁻¹. Концентрация кислорода от нулевого до максимального значения (1 %) менялась периодически с интервалом 100 с. Газовая смесь разогревалась в реакторе с электрическим нагревателем от 100 до 500 °С со скоростью 5 °С/мин. Кислородную емкость (OSC, ммоль) в каждом цикле определяли в интервале с нулевым содержанием кислорода как количество атомарного кислорода (из стехиометрии в химической реакции $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$), выделившееся с блочного образца и отнесенное к массе CeO_2 .

Для измерения каталитической активности были использованы блочные образцы, приготовленные для измерения OSC. Каталитическую активность оценивали по температуре 50 %-ной конверсии CO, CH_x и NO_x . Состав смеси, подающейся на вход блочного катализатора: O_2 – 1,15 об.%, CO – 1,60 об.%, NO_x – 1000 ppm, C_3H_6 – 250 ppm, C_3H_8 – 250 ppm,

CO_2 – 9,35 об.%, H_2O – 10 об.%, H_2 – 0,4 об.%, N_2 – остальное. Объемная скорость – 30000 ч⁻¹.

Обсуждение результатов

Текстурные характеристики и морфология

Текстурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1. По величине удельной поверхности образцы A10-CZ и CZ практически не отличаются друг от друга как в свежеприготовленном, так и в прокаленном состоянии. В образцах с большим содержанием оксида алюминия (A25-CZ, A50-CZ) величина удельной поверхности и объем пор выше. Вероятно, 10 мас.% Al_2O_3 недостаточно для текстурного промотирования, и вклад этой добавки в удельную поверхность становится значимым при больших содержаниях. Средний диаметр пор в ряду образцов, за исключением A25-CZ, практически не меняется. Средний диаметр пор прокаленных образцов с максимальным содержанием Al_2O_3 (A50-CZ) и без Al_2O_3 (CZ) одинаков.

На дифрактограммах свежеприготовленных и прокаленных образцов идентифицируются рефлексы, отвечающие фазе твердого раствора со структурой флюорита, характерной для соединения $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (рис. 1). Параметры кристаллической решетки (ПКР) у всех образцов больше, чем справочное значение для $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (5,3490 Å по ICDD 00-028-0271 1). Это может быть связано с характерным присутствием катионов Ce^{3+} , обладающих большим ионным радиусом в сравнении с Ce^{4+} (1,14 и 0,97 Å соответственно [19]), и с несоответствием

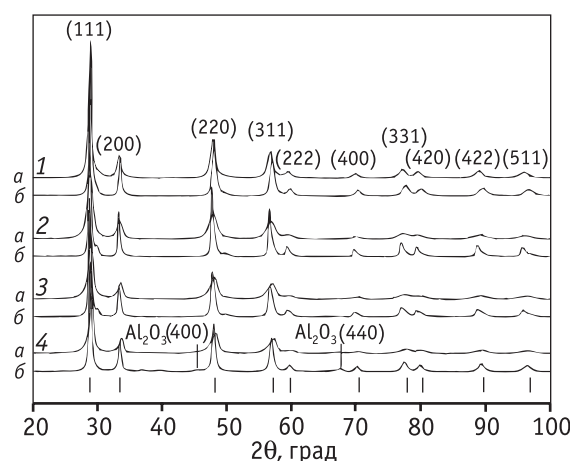


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: свежеприготовленных (а); после прокаливании при 1100 °С (б)

1 – CZ, 2 – A10-CZ, 3 – A25-CZ, 4 – A50-CZ. Штрихами отмечено положение рефлексов для $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ (ICDD 00-028-0271)

Таблица 1

Характеристики образцов CZ, A10-CZ, A25-CZ, A50-CZ

Параметр	Образец			
	CZ	A10-CZ	A25-CZ	A50-CZ
Содержание Al_2O_3 в образцах по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, мас. %	–	10	23	46
Удельная поверхность, m^2/g :				
свежеприготовленный	93	94	103	166
прокаленный при 1000 °C	31	30	52	86
Объем пор, cm^3/g :				
свежеприготовленный	0,304	0,288	0,567	0,702
прокаленный при 1000 °C	0,200	0,175	0,422	0,598
Средний диаметр пор, Å:				
свежеприготовленный	112	110	185	130
прокаленный при 1000 °C	213	204	273	213
Параметр кристаллической решетки, Å:				
свежеприготовленный (500 °C)	5,3855	5,3843	5,3811	5,3607
прокаленный при 1000 °C	5,3751	5,3983	5,3905	5,3735
прокаленный при 1100 °C	5,3707	5,3999	5,4088	5,3738
Размер ОКР, нм:				
свежеприготовленный (500 °C)	9	7	8	8
прокаленный при 1000 °C	16	15	12	14
прокаленный при 1100 °C	24	21	17	16

химического состава полученной фазы теоретически предполагаемому составу $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$. Последнее отчасти подтверждается появлением рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ, A25-CZ после прокаливания, заметных в виде плеча у наиболее интенсивных рефлексов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ (111) и (220). В свою очередь, тетрагональная фаза ZrO_2 не обнаруживается в образце A50-CZ даже после прокаливания при 1100 °C (см. рис. 1).

С увеличением количества оксида алюминия интенсивность рефлексов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ у образцов снижается, однако оксид алюминия обнаруживается только после прокаливания в образце A50-CZ по рефлексам, соответствующим граням (400) и (440).

Размер ОКР $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ у всех образцов возрастает с увеличением температуры термообработки (табл. 1). В образцах, состаренных при 1100 °C, проявляется стабилизирующий эффект от введения Al_2O_3 , что заметно по уменьшению размера ОКР с увеличением содержания Al_2O_3 . Наименьший размер ОКР наблюдается у A50-CZ.

Морфология свежеприготовленного образца CZ характеризуется наличием агрегатов размером 100 нм и более, состоящих из частиц изометричной формы размером 20–30 нм (см. рис. 2). Микрозондовый анализ данных частиц показал, что в среднем соотношение Ce/Zr равно 82/18. В окрестности межблочных границ обнаружена дисперсная фракция оксида с размерами частиц ≈ 2 –5 нм, в составе которой доля циркония выше средней, соотношение Ce/Zr составляет 63/37.

Частицы прокаленного образца CZ имеют ограниченную форму с преобладанием размеров около 20 нм, однако наблюдаются и более крупные кристаллы (до 50 нм), образовавшиеся в результате спекания (см. рис. 2). Частиц повышенной дисперсности в состаренном образце CZ нет. Анализ его элементного состава показал, что частицы с размерами около 20 нм примерно одинаковы по составу и доля циркония в них больше, чем в крупных (~ 50 нм) частицах. Спекание образца CZ привело к более гомогенному распределению Zr по двойному оксиду.

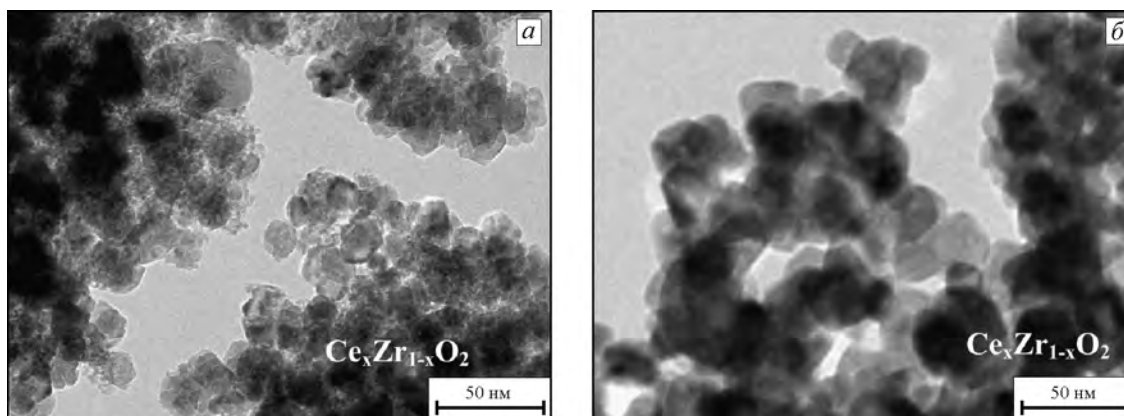


Рис. 2. Изображение ПЭМ образца CZ свежеприготовленного (а), прокаленного при 1000 °С (б)

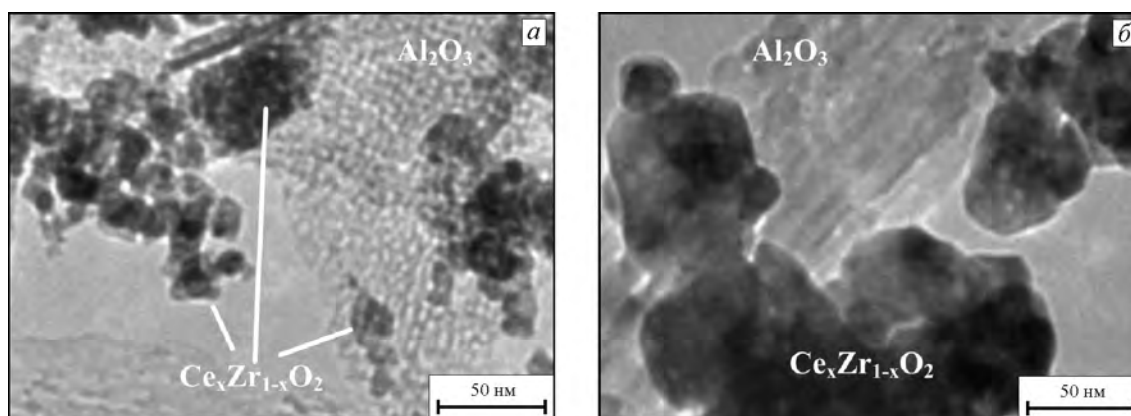


Рис. 3. Изображение ПЭМ образца A10-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

В свежеприготовленном образце A10-CZ (рис. 3) наблюдаются крупные протяженные агрегаты Al_2O_3 губчатого строения (длина до 1 мкм, ширина ~ 300 нм, толщина 5 нм). Кристаллиты Al_2O_3 размером примерно 5 нм имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку. Частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ находятся на поверхности в виде агрегатов со средним размером 50 нм, структура которых образована упаковкой более мелких кристаллитов с размерами ~5 нм. Распределение частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам очень широкое: от единичного кристаллита (5 нм) до агрегатов 500 нм. Лишь небольшая доля кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ внедрена в объем Al_2O_3 , а основная их часть сформирована в агрегаты, подобные тем, что наблюдались в образце CZ. Состав оксида $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, определенный для ряда частиц, зависит от их размера. Термообработка образца A10-CZ привела к спеканию как $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, так и Al_2O_3 . В результате агрегаты Al_2O_3 состоят из игольчатых кристаллитов со средним размером 50 (длина)×10 (ширина) нм с одинаковой ориенти-

ровкой. Аналогично свежеприготовленному образцу, наблюдается неоднородное распределение $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в матрице Al_2O_3 . Размеры кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ возросли до 15–20 нм.

По сравнению с A10-CZ матрица Al_2O_3 в образце A25-CZ представлена агрегатами меньшего размера (см. рис. 4). Обнаруживаются 2 типа кристаллитов оксида алюминия: пластинчатые с характерными размерами ~ 10 нм и игольчатые с размерами 5×(30–70) нм. Пространственное распределение $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 достаточно однородно, причем частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и Al_2O_3 хорошо перемешаны. Распределение частиц оксида $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам узкое: в диапазоне 30–50 нм, средний размер составляет ~ 40 нм. Эти частицы представлены дефектной структурой, состоящей из кристаллитов размером 8–10 нм. Лишь в редких случаях наблюдаются разупорядоченные агломераты фаз с размерами до 500 нм. В контакте с Al_2O_3 обнаруживаются также отдельные не агрегированные кристаллиты $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ с размерами ~ 10 нм.

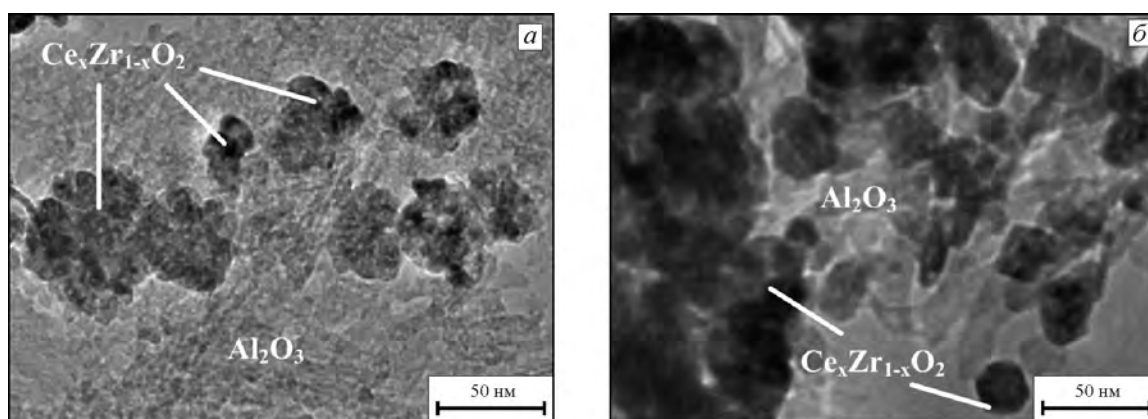


Рис. 4. Изображение ПЭМ образца A25-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

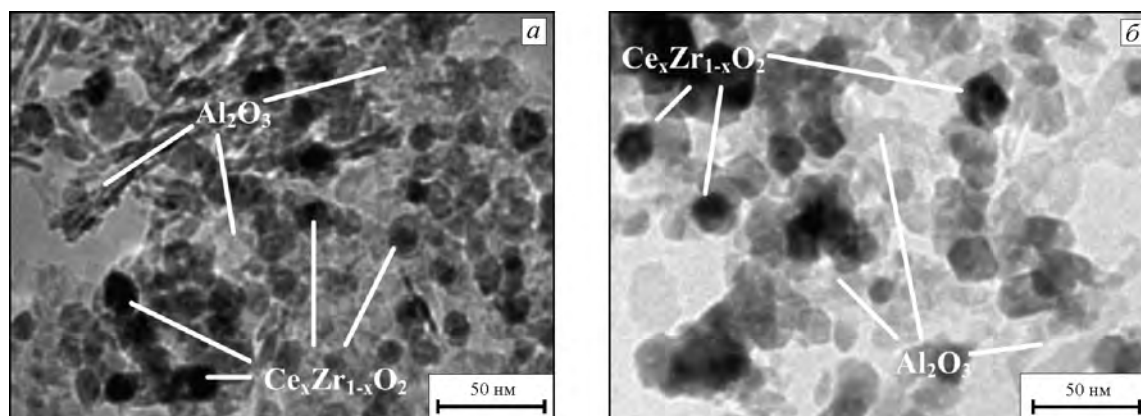


Рис. 5. Изображение ПЭМ образца A50-CZ свежеприготовленного (а), состаренного при 1000 °С (б)

В результате прокаливания A25-CZ произошло спекание оксида алюминия, при этом пластинчатые частицы Al_2O_3 увеличились в размерах до 30–50 нм, а игольчатые до 10–100 нм. Оксид $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ присутствует в виде частиц двух морфологических типов: монокристаллические частицы размером от 30 до 50 нм и агрегаты из этих частиц размером 100–200 нм (рис. 4). Таким образом, в композите, содержащем порядка 25 мас.% Al_2O_3 , наблюдается распределение отдельных кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, но для сдерживания их агломерации и коалесценции данного количества Al_2O_3 , видимо, недостаточно.

В свежеприготовленном образце A50-CZ агрегаты частиц Al_2O_3 практически не наблюдаются (рис. 5). Аналогично A25-CZ, здесь присутствуют 2 типа кристаллитов Al_2O_3 : пластинчатые и игольчатые. Однако доля игольчатых частиц заметно меньше. Характер распределения частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по размерам тот же, что и в образце A25-CZ, но диапазон размеров частиц меньше – от 10 до 15 нм (средний размер ~ 12 нм). В отличие от A25-CZ, структура

частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ здесь практически монокристаллическая, хотя оба образца находятся в свежем состоянии. В некоторых случаях можно заметить образование более крупных частиц (до 40 нм). Химический состав частиц практически однородный, соотношение $\text{Ce}/\text{Zr} \approx 76/24$, тем не менее в мелких частицах доля Zr несколько выше.

После прокаливания A50-CZ размеры кристаллитов Al_2O_3 практически не изменяются. В сравнении с A25-CZ в данном образце не образуются крупные игольчатые частицы, формирующиеся в результате коалесценции. По сравнению с образцом в свежем состоянии, размеры частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ возрастают незначительно, среднее значение составляет 15 нм. Количество сросшихся частиц повышается, но не очень существенно (рис. 5).

В результате исследования всех свежеприготовленных и прокаленных образцов методом ПЭМ был установлен неоднородный характер распределения Zr в фазе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Наблюдаются частицы как минимум двух типов, отличающиеся по размеру.

Согласно данным микрозондового анализа, содержание циркония в кристаллитах имеет обратную зависимость от их размера (рис. 6). Крупные кристаллиты (15–20 нм и более) характеризуются низким содержанием Zr, а мелкие кристаллиты – высоким содержанием Zr относительно теоретического, равного 0,25. Присутствие частиц с высоким содержанием Zr объясняет появление рефлексов тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах CZ, A10-CZ и A25-CZ после прокаливания (см. рис. 1). Напомним, что в свежеприготовленных образцах методом РФА не удастся зафиксировать тетрагональную фазу ZrO_2 , однако в ходе прокаливания происходит коалесценция высокодисперсных частиц, и фаза становится заметной.

В результате неоднородного распределения Zr во всех исследованных образцах завышен параметр кристаллической решетки $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ относительно справочного значения. Его значение определяется главным образом крупными частицами (десятки нм) с низким содержанием Zr.

Неоднородное распределение Zr в фазе $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, полученной методом прямого осаждения, является типичным результатом, связанным с различным pH осаждения ZrO^{2+} и Ce^{3+} ($pH_{ZrO^{2+}} = 2\div3$, $pH_{Ce^{3+}} = 6\div8$). Кроме того, в процессе последующего нагрева при $T = 100^\circ C$ дегидратация гидрооксидов церия и циркония с образованием соответствующих оксидов может идти с различной скоростью, из-за чего образуется неоднородный продукт. В свою очередь, в образце A50-CZ частицы $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ являются монокристаллическими и практически однородными по химическому составу и размеру. По-видимому, при совместном синтезе композита $Al_2O_3-Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ с массовым содержанием Al_2O_3 порядка 50 мас.% возникает не толь-

ко текстурный, но и структурный промотирующий эффект.

Факт неоднородного распределения Zr в частицах $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, установленный для образцов CZ, A10-CZ, A25-CZ, отражается на результатах измерения ОКР методом РФА. Из-за близости рефлексов, соответствующих различным фазам $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ с близким химическим составом, происходит их перекрытие и уширение отдельных рефлексов, что искажает результаты вычисления размеров кристаллитов по формуле Шерера. Для оценки размера кристаллитов более приемлемы данные, полученные методом ПЭМ. В случае образца A50-CZ, представленного монодисперсными кристаллитами близкого состава, результаты ПЭМ и РФА дают сходные значения размеров кристаллитов.

Наличие фазы с высоким содержанием Zr в образцах A10-CZ и A25-CZ должно оказывать положительный стабилизирующий эффект на оксид алюминия, поскольку введение циркония в Al_2O_3 ингибирует фазовые переходы и образование $\alpha-Al_2O_3$ с низкой удельной поверхностью [10, 11]. Тем не менее, на основании данных ПЭМ нельзя подтвердить стабилизирующее влияние частиц $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ на Al_2O_3 в этих образцах, поскольку Al_2O_3 присутствует в форме агрегатов, а после прокаливания наблюдается образование крупных игольчатых частиц, что может способствовать дальнейшему формированию $\alpha-Al_2O_3$. Ориентированный рост игольчатых частиц оксида алюминия сдерживается в случае гомогенного смешения кристаллитов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ на Al_2O_3 , что наблюдается в образце A50-CZ.

Температурно-программируемое восстановление водородом

Последовательность восстановления церийсодержащих образцов изучали методом температурно-программируемого восстановления водородом. Спектр ТПВ образца CZ имеет сложную форму (см. рис. 7). Восстановление образца протекает в две стадии, о чем свидетельствуют 2 пика на кривой: низкотемпературный ($\approx 550^\circ C$) и высокотемпературный ($\approx 800^\circ C$). По данным [20], в аналогичном спектре для CeO_2 первый пик относится к восстановлению катионов Ce^{4+} поверхности, второй – катионов Ce^{4+} объема. Известно, что с увеличением доли Zr температура восстановления образца водородом снижается. Низкотемпературный пик является несимметричным, и левое плечо (при $400-500^\circ C$) может относиться к восстано-

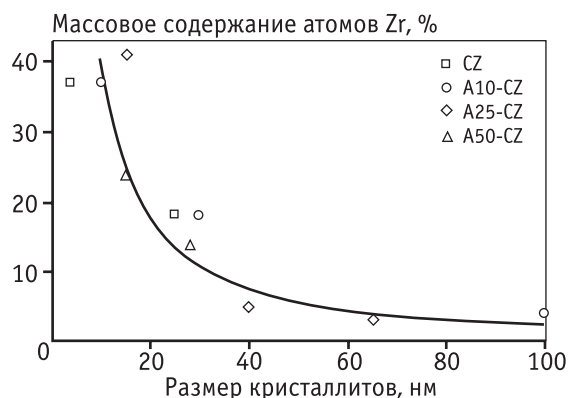


Рис. 6. Зависимость массового содержания атомов Zr в кристаллитах $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ от их размера

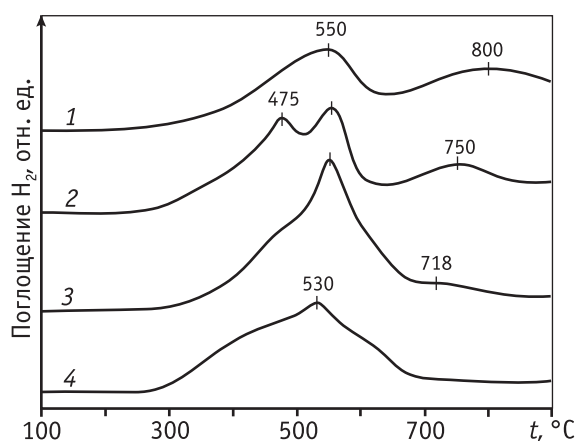


Рис. 7. Спектры ТПВ образцов CZ (1), A10-CZ (2), A25-CZ (3), A50-CZ (4)

нию дисперсной фазы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, обогащенной цирконием.

С увеличением количества Al_2O_3 в образцах пик поглощения H_2 , соответствующий объемному восстановлению, уменьшается и смещается в область более низких температур: A10-CZ – 750 °С, A25-CZ – 720 °С, A50-CZ – 600–610 °С (правое плечо соответствующего пика).

Образец A10-CZ имеет два отдельных низкотемпературных пика при 475 и 554 °С, которые относятся к восстановлению оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ разного химического состава и размера, фиксируемых методами РФА и ПЭМ.

Восстановление образца A25-CZ проходит как минимум в 3 стадии, о чем свидетельствует несимметричный пик с левым и правым плечом. В сравнении с образцом A10-CZ неразрешенный пик ≈ 475 °С имеет меньшую интенсивность, что может объясняться меньшей долей высокодисперсной фракции, обогащенной цирконием. Данное предположение на-

ходит подтверждение в результатах ПЭМ (см. рис. 4) и РФА (см. рис. 1) в визуально меньшей доле высокодисперсных частиц и меньшей интенсивности рентгеновского рефлекса ZrO_2 (111) после прокаливания.

Восстановление образца A50-CZ также происходит в 3 стадии с максимумом при 530 °С. Пики, образующие область восстановления, являются неразрешенными, подобно образцу A25-CZ, но имеют меньшую высоту и смещены в область низких температур примерно на 20–40 °С. Понижение температуры восстановления этого образца относительно других объясняется меньшей долей крупных частиц с низким содержанием Zr, а также более однородным распределением Zr в кристаллической решетке CeO_2 , что следует из данных ПЭМ (см. рис. 5) и РФА (см. табл. 1).

С повышением доли Al_2O_3 количество водорода, расходуемое на восстановление образцов, практически не меняется (табл. 2), но возрастает поглощение водорода в низкотемпературной области. Граница между низкотемпературной и высокотемпературной областями определена из спектра образца CZ как минимум между первым и вторым пиками (~ 650 °С). Учитывая, что катионы Al и Zr не восстанавливаются, в образцах было рассчитано количество поглощенного водорода по отношению к массе CeO_2 . Можно видеть, что восстановительная способность церия существенно возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 , а в диапазоне до 650 °С в образце A50-CZ она почти в 3 раза выше, чем в образце CZ. Это вполне коррелирует с наблюдаемым уменьшением размера агрегатов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по мере увеличения доли Al_2O_3 , что повышает количество поверхностных атомов церия.

Определение кислородной емкости

Результаты динамической кислородной емкости (OSC), полученные при исследовании блочных образцов в проточной установке, представлены на рис. 8. С ростом температуры характер зависимости OSC для всех образцов в исследуемом диапазоне (200–500 °С) выражен в виде кривых насыщения, стремящихся к предельным значениям. Кривые на графиках для образцов CZ, A25-CZ начинаются примерно при одинаковой температуре – около 240 °С, и практически совпадают до температуры 400 °С, однако далее OSC образца CZ становится выше, чем у образца A25-CZ (см. рис. 8). Близость значений OSC этих материалов согласуется с иден-

Таблица 2

Результаты термопрограммируемого восстановления водородом

Параметр	Образец			
	CZ	A10-CZ	A25-CZ	A50-CZ
Поглощение H_2 до 900 °С:				
ммоль H_2 /г образца	1,08	1,09	1,12	0,90
ммоль H_2 /г CeO_2	1,35	1,51	1,82	2,08
Поглощение H_2 до 650 °С:				
ммоль H_2 /г образца	0,59	0,72	0,87	0,90
ммоль H_2 /г CeO_2	0,74	1,00	1,41	2,08

тичностью морфологии и химического состава частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ прокаленных образцов (данные ПЭМ).

Кислородная емкость A10-CZ немного меньше, чем у CZ, A25-CZ во всем температурном диапазоне (рис. 8). По результатам РФА, ПЭМ, ТПВ можно заключить, что в данном образце проявляется максимально неоднородное распределение частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ по химическому составу и размерам. Как известно, системы с негомогенным распределением Zr, представляющие собой набор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ фаз различного состава, обладают меньшей кислородной емкостью, в отличие от кубического твердого раствора с однородным распределением Ce и Zr [21, 22].

Кислородная емкость у образца A50-CZ обнаруживается при меньшей температуре в сравнении с остальными образцами и имеет более высокие значения во всем исследованном диапазоне. При температуре более 300 °C OSC данного образца достигает предельных значений и далее вплоть до 500 °C они практически не изменяются. Отсутствие крупных агрегатов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и сохранение дисперсных кристаллитов в A50-CZ после прокаливании предполагает материал с большей поверхностной долей церия. Это, во-первых, отражается в спектре ТПВ в виде исчезновения высокотемпературного пика при 800 °C (см. рис. 7), относящегося к восстановлению объемных ионов церия, а во-вторых, способствует проявлению низкотемпературной динамической кислородной емкости (рис. 8). Согласно ПЭМ, в данном образце после прокаливании частицы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ сохранили однородный химический состав, близкий к теоретическому ($\text{Ce} : \text{Zr} = 75 : 25$). В связи с этим динамическая кислородная емкость A50-CZ является максимальной в исследуемом ряду.

Измерение каталитической активности

Результаты измерения каталитической активности блочных образцов, содержащих исследуемые оксиды, представлены в табл. 3. Температура 50 %-ной конверсии CO , CH_x и NO_x на катализаторах

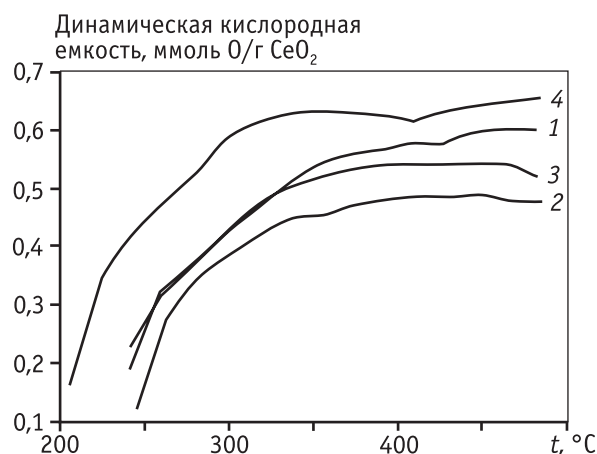


Рис. 8. Зависимости динамической кислородной емкости от температуры для катализаторов $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ состарены при 1050 °C)

1 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CZ}$, 2 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A10-CZ}$,
3 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A25-CZ}$, 4 – $\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A50-CZ}$

$\text{Pt}(0,8 \%) / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ снижается с увеличением количества Al_2O_3 в составе композитных материалов. Таким образом, повышение каталитической активности коррелирует с увеличением дисперсности церийсодержащих частиц. В образце, содержащем композит A50-CZ и имеющем наибольшую OSC, отмечаются наименьшие значения температуры 50 %-ной конверсии.

Заключение

В рамках разработки термостабильной композиционной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ для трехмаршрутных катализаторов были приготовлены образцы с массовым содержанием Al_2O_3 0, 10, 25, 50 % и образцы катализаторов на их основе. Образцы исследованы комплексом физико-химических методов, измерены характеристики активности катализаторов. Установлено, что кубический твердый раствор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ образуется во всех синтезированных материалах, однако при массовом содержа-

Таблица 3
Температура 50 %-ной конверсии (T_{50} , °C)

Параметр	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A10-CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A25-CZ}$	$\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A50-CZ}$
CO	267	244	227	200
CH_x	287	278	272	249
NO_x	281	271	262	247

нии оксида алюминия 0, 10, 25 % не обеспечивается гомогенное распределение Zr. Содержание циркония в кристаллитах $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ имеет обратную зависимость от их размера. С увеличением доли оксида алюминия в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ исчезают крупные агрегаты $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ и повышается количество мелких частиц $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. В композите с массовым содержанием 50 % Al_2O_3 образуются практически монокристаллические частицы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ близкого химического состава размером 12–17 нм, которые практически не изменяются после прокаливания при 1000 °С. Равномерное перемешивание частиц Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ в нанометровом масштабе повышает устойчивость к спеканию. Оксид алюминия выступает в качестве структурного промотора и диффузионного барьера для частиц $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$. Кроме того, монокристаллические частицы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ блокируют ориентированный рост частиц Al_2O_3 при прокаливании.

За счет повышения дисперсности $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в ряду композитов растет число поверхностных атомов церия. Это выражается в увеличении низкотемпературной восстанавливаемости образцов. Более высокие значения OSC после прокаливания композита с массовым содержанием 50 % Al_2O_3 свидетельствуют о большей доле атомов церия, способных участвовать в окислительно-восстановительном процессе.

Промотирующий эффект от введения оксида алюминия при совместном осаждении $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ максимально проявляется при массовом содержании 50 % Al_2O_3 в ряду исследованных образцов. Следствием промотирующего эффекта является повышенная термическая устойчивость, высокая кислородная вместимость и активность катализаторов с использованием данного композита. Это делает перспективным его применение в катализаторах, работающих при высоких температурах, в частности, в трехмаршрутных катализаторах очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Литература

1. *Gandhi H.S., Graham G.W., McCabe R.W.* // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 216. P.433.
2. *Favre C., Zidat S.* SAE Technical Paper Series 2004-01-0138.
3. *Perrichon V., Laachir A., Abouarnadasse S., Touret O., Blanchard G.* // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 129. P.69.
4. *Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.E., Shcherbakov A.B.* // Inorganic Materials. 2010. Vol. 46, No. 1. P. 43.
5. *Trovarelli A.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1996. Vol. 38. P. 439.
6. *Madier Y., Descorme C., Le Govic A. M., Duprez D.* // Journal of Physical Chemistry B. 1999. Vol. 103. P.10999.
7. *Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M.* // Journal of Catalysis. 1995. Vol. 151. P. 168.
8. *Cuif J.P., Blanchard G., Touret O., Seigneurin, A., Marazzi M., Quemere E.* SAE Technical Paper Series 1997. 970463.
9. *Bozo C., Gaillard F., Guilhaume N.* // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 220. P. 69.
10. *Burtin P., Brunelle J.P., Pijolat M., Soustelle M.* // Applied Catalysis. 1987. Vol. 34. P. 225.
11. *Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Arendarskii D.A., Shikina N.V.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. Vol. 116. P. 507.
12. *Chuech J.S., Cant N.W.* // Applied Catalysis A: General. 1993. Vol. 101. P. 105.
13. *Monte R.D., Fornasiero P., Kaspar J., Graziani M.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Vol. 140. P. 229.
14. *Wei Z., Li H., Zhang X., Yan S., Zhen L., Chen Y., Gong M.* // Journal of Alloys and Compounds. 2008. Vol. 455. P. 322.
15. *Yao M.H., Baird R. J., Kunz F.W., Hoost T.E.* // Journal of Catalysis. 1997. Vol. 166. P. 67.
16. *Morikawa A., Suzuki T., Kanazawa T., Kikuta K., Suda A., Shinjo H.* // Applied Catalysis B: Environ. 2008. Vol. 78. P. 210.
17. *Chuang C., Hsiang H., Hwang J. S., Wang T. S.* // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 470. P. 387.
18. *Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 39–45.
19. *Speight J.G.* Lange's Handbook of Chemistry. 16th Edition: New York: McGraw-Hill, 1999.
20. *Yao H.C., Yu Y.* // Journal of Catalysis. 1984. Vol. 86. P. 254.
21. *Nagai Y., Nonaka T., Suda A., Sugiura M.* // R&D Review of Toyota CRDL. 2002. V. 37. N. 4. P. 20.
22. *Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D.N.* // Applied Catalysis B: Environ. 1998. V.16. P. 105.

УДК 665.64

ОПТИМИЗАЦИЯ КРАТНОСТИ ЦИРКУЛЯЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРЕ РИФОРМИНГА С ДВИЖУЩИМСЯ ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ СОЧЕТАНИЕМ НАТУРНОГО И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2012 г. **М.С. Гынгазова,**
Н.В. Чеканцев,
М.В. Короленко,
Э.Д. Иванчина,
А.В. Кравцов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Введение

Каталитический риформинг — один из основных процессов переработки нефти, используемый для производства высокооктановых компонентов моторных топлив, а также ароматических углеводородов и водорода. В ходе этого процесса низкооктановые бензиновые компоненты превращаются в высокооктановые.

Технологически риформинг может осуществляться различными способами: с периодической, циклической и непрерывной регенерацией катализатора. В последние годы большинство новых установок риформинга (около 95 % строящихся) сконструированы с учетом технологии непрерывной регенерации катализатора. В России по состоянию на конец 2006 г. эксплуатировалось 6 установок с непрерывной регенерацией по лицензии фирмы «UOP» и одна установка, осуществляющая комбинированный процесс с частичным использованием данной технологии — процесс дуалформинг (лицензия фирмы «Axens») [1].

По сравнению с полурегенеративным процессом

риформинг с непрерывной регенерацией катализатора реализуется при более высокой температуре (до 530 °С) и низком давлении (0,3—0,8 МПа) и позволяет получать продукт с октановым числом до 108 пунктов и высоким выходом жидких углеводородов на сырье (до 91 мас.%).

Реакторный блок установок с движущимся слоем состоит из 3 или 4 реакторов, расположенных друг над другом. Регенерация катализатора проводится в отдельном аппарате, находящемся рядом с реакторным блоком, в трех технологических зонах. В верхней зоне в среде циркулирующего инертного газа, содержащего кислород, идет выжиг кокса; в среднюю зону по самостоятельному контуру подается хлорорганическое соединение для окислительного хлорирования катализатора; в нижнюю зону подается осушенный воздух для прокаливания катализатора.

Использование технологии с движущимся слоем и непрерывной регенерацией позволяет решить проблему дезактивации катализатора — сохранить его активность и селективность, а также уменьшить влияние факторов спекания, отравления, фазовых превращений, закоксовывания, загрязнения, разрушения и т.д. При этом возникает вопрос выбора оптимальной скорости движения катализатора в системе реактор—регенератор, т.е. его кратности циркуляции. Использование методов математического моделирования и сочетание натурального и вычислительного экспериментов позволяет решить эту задачу для различных технологических параметров

Гынгазова М.С. — аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики ИПР НИ ТПУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30).
Тел.: (3822) 56-34-43, факс: (3822) 56-43-20.
E-mail: maria.gyngazova@gmail.com

Короленко М.В. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: asmikot@mail.ru

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. E-mail: kravtsov@tpu.ru

риформинга и состава сырья. Цель данной работы: достичь оптимизации кратности циркуляции катализатора в реакторе риформинга с движущимся слоем через исследование закономерностей образования кокса на поверхности катализатора сочетанием натурного и вычислительного эксперимента.

Теоретическая часть

В процессе риформинга исключительную роль играет дезактивация катализаторов. Она обусловлена тремя основными причинами: спекание, отравление, коксообразование. Технология процесса риформинга во многом продиктована требованиями, вытекающими из особенностей дезактивации и способов снижения ее влияния. Анализ и предвидение стабильности катализаторов риформинга затрудняется одновременным влиянием различных явлений дезактивации, подтверждением чему может служить большое количество литературных публикаций. При этом отравление характеризуется значительной «непредсказуемостью», а наибольшее влияние оказывает коксообразование [2].

В научной литературе под термином «кокс» обычно подразумевают все углеродные отложения, которые остаются на катализаторе после реакции. Это не однородное вещество, а множество соединений с высокой степенью конденсации и псевдографитной структурой $(\text{C}_n\text{H}_x)_m$. Первоначально коксовые отложения богаты водородом ($n = 2$), но затем в результате реакций дегидрирования значение параметра n уменьшается, а значение параметра x благодаря реакциям конденсации возрастает.

Моделирование кинетики образования кокса — сложный и многоэтапный процесс, зависящий от многих факторов, основные из которых:

- состав сырья, содержание и структура углеводородов (алканы, алкены, нафтены, ароматические соединения, гетероциклические соединения и т.д.), также примеси (металлы);

- свойства катализатора, зависящие от способа приготовления и режима регенерации, которые определяют число, тип и доступность активных центров;

- технологические условия, а именно время эксплуатации, расход сырья, давление и температура [3].

При коксообразовании задействованы металлические центры катализатора, выполняющие дегидрирующую функцию, и кислотные центры, на которых идут реакции конденсации и полимеризации [4–5].

Коксовые отложения могут включать в себя углерод элементный, графитизированный и высокомолекулярный полимерный [5–6]. По своей структуре кокс может быть определен как аморфный, волокнистый (нитевидный) и графитоподобный [7]. Он может накапливаться на металлических центрах и на подложке катализатора [8–9]. Первоначально кокс образуется на металлических центрах и его концентрация на данных центрах с течением времени изменяется незначительно [10, 11]. Коксовые отложения на металлических центрах богаты водородом, а на подложке катализатора кокс обеднен водородом и имеет графитоподобную структуру [12].

Известно, что в процессе каталитического риформинга кокс образуется в результате реакций дегидрирования углеводородов на поверхности, гранях и углах металлических частиц [13]. Затем коксовые отложения диффундируют на подложку катализатора, где на кислотных центрах участвуют в реакциях полимеризации. В результате ряда превращений на поверхности катализатора образуются полициклические ароматические соединения. При достаточном развитии этого процесса возникают гигантские плоские молекулярные системы, ядро которых состоит из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников. Они имеют такую же структуру, как атомные слои в кристалле графита. Далее эти плоские молекулы слагаются в стопки, чем достигается дальнейшее уплотнение молекулярной структуры вещества. Образование кокса представляется как далеко зашедшая молекулярная ассоциация. Сначала образуется гомеополярная основа молекул в виде ароматических конденсированных полициклических структур. При сложении в стопки между гигантскими плоскими молекулами возникают металлические связи [14].

Экспериментальная часть

Исследование структуры и состава коксовых отложений является одной из важных задач при изучении особенностей протекания реакций в процессе риформинга. Нами были исследованы образцы промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора, применяемого при риформинге с движущимся слоем: свежий, после стадии регенерации (регенерированный) и на выходе из реактора (закоксованный). Катализатор эксплуатировался 4 года и выдержал около 300 регенераций.

Исследования проводились термогравиметрическим (ТГА) и адсорбционным методами. Термогравиметрический анализ выполнялся на дериватографе SDT Q-600 (TA-Instruments, США) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ на основании результатов низкотемпературной адсорбции азота, полученных на приборе СОРБИ-М (ЗАО «Мета», Новосибирск).

Анализ результатов

Исследовались образцы промышленного Pt-Sn/ Al_2O_3 катализатора сферической формы (диаметр 1,6 мм) с содержанием Pt : Sn = 0,29 : 0,29 мас.%. Результаты ТГА-ДТА образцов промышленного катализатора риформинга бензинов представлены на рис. 1 и 2 (анализ образцов катализатора был проведен в научно-аналитическом центре НИ ТПУ).

Из приведенных на графике кривых теплового потока следует, что до температуры $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$

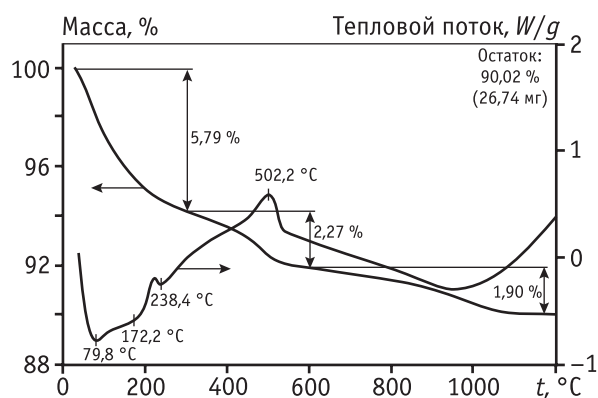


Рис. 1. Результат термогравиметрического анализа регенерированного Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора

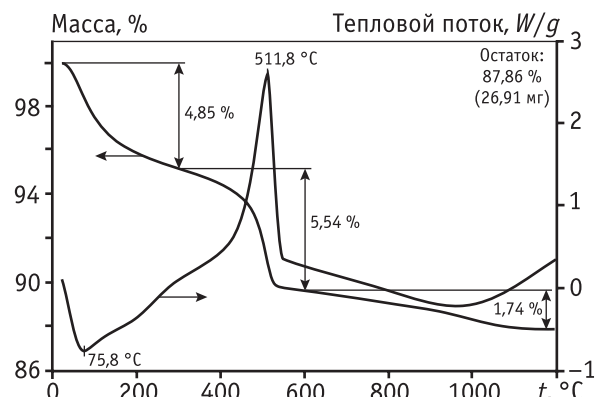


Рис. 2. Результат термогравиметрического анализа закоксованного Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора

выделяется (десорбируется) поровая влага. Это хорошо видно и на кривой потери веса пробы катализатора. Затем и для регенерированного и для закоксованного образцов катализатора характерна стадия бертинирования коксогенных структур низкой плотности, т.е. эндотермический термокрекинг Ван-Кревеленских первичных коксогенных структур с выделением газовых продуктов и уплотнением их до состояния аморфного кокса невысокой плотности. Это сопровождается потерей веса образцов. Выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается интенсивное выгорание данных коксогенных структур. Для анализируемых образцов на кривой ДТА наблюдается характерная высота пиков горения коксогенных структур низкой плотности ($500\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$). Выгорающий кокс расположен на кислотных центрах катализатора, так как для кокса на металлических центрах пик ТГА приходится на $250\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]. Наибольшая потеря веса образцов вследствие горения кокса наблюдается в интервале $450\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что кокс в промышленных условиях процесса риформинга бензинов отлагается в основном на подложке катализатора и может быть выжжен при температуре до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По результатам ТГА среднее содержание кокса на закоксованном катализаторе составляет 5 %. Причем коксовые отложения имеют рыхлую структуру, это так называемый аморфный кокс. Выгорание кокса данного типа происходит при температуре $490\text{--}520\text{ }^{\circ}\text{C}$. На регенерированном катализаторе содержание кокса колеблется в пределах $1\text{--}2,5\text{ }\%$. По данным [13], содержание кокса на катализаторе после регенератора должно быть примерно $0,04\text{ }\%$. Можно предположить, что на промышленной установке риформинга регенератор работает не оптимально, и довольно большой процент кокса остается на катализаторе.

Результаты определения удельной поверхности образцов катализатора представлены на рис. 3 (анализ образцов катализатора проведен в ИНОЦ «Нanomатериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ).

Анализ поверхности катализатора методом БЭТ (см. рис. 3) показал, что удельная поверхность катализатора в результате большого числа регенераций снижается на 8 % по сравнению с исходной (со 152 до $140\text{ м}^2/\text{г}$), а для закоксованного катализатора ниже первоначального значения на 22 % ($118\text{ м}^2/\text{г}$). Полученные данные были использованы для определения кинетических параметров математической модели процесса.

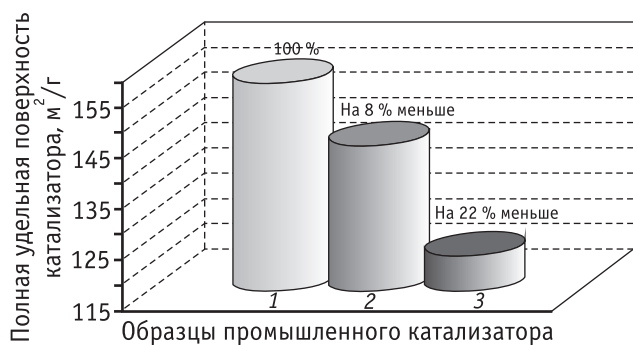


Рис. 3. Результаты анализа удельной поверхности Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализатора: свежего (1), регенерированного (2) и закоксованного (3)

Математическое моделирование процесса коксообразования

Моделирование процессов коксообразования и дезактивации является важным этапом построения математической модели каталитического риформинга бензинов.

Выполненные исследования позволили обосновать схему механизма протекания реакций в процессе риформинга [15]. В общем виде схема превращений реагентов при каталитическом риформинге бензинов представлена на рис. 4.

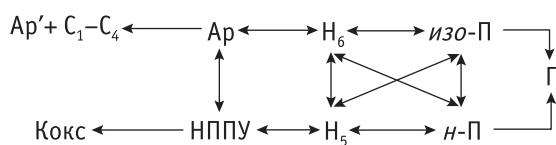


Рис. 4. Формализованная схема механизма превращения углеводородов на Pt-катализаторах

Ar, Ar' — ароматические углеводороды, H₆, H₅ — циклоалканы; изо-П — изоалканы; и-П — нормальные алканы; НППУ — непредельные промежуточные продукты уплотнения; Г — газ

Математическая модель процесса каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора разработана ранее и представлена следующими уравнениями материального и теплового балансов для компонентов согласно формализованному механизму превращений углеводородов [15]:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \frac{\partial C_i}{\partial r} - \phi \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl,$$

$$\rho_{см} C_{p, см} G \frac{\partial T}{\partial z} = -u \rho_{см} C_{p, см} \frac{\partial T}{\partial r} - \phi \rho_{кат} C_{p, кат} \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl,$$

при $z = 0$ $C_i = C_{i,0}$, $T = T_{вх}$; при $l = 0$ $C_i = C_{i,0}$, $T = T_{вх}$ (на входе в реактор); при $r = 0$ $C_i = C_{i,0}$, $T = T_{вх}$, где z — объем переработанного сырья, м³; G — расход сырья, м³/ч; u — линейная скорость потока, м/ч; l — длина слоя катализатора в реакторе, м; ϕ — скорость движения катализатора, м/ч; W_j — суммарная скорость протекания реакций, моль/(м³·ч); $\rho_{см}$, $\rho_{кат}$ — плотность смеси и катализатора, кг/м³; $C_{p, см}$, $C_{p, кат}$ — теплоемкость смеси и катализатора, Дж/(кг·К); Q_j — тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; T — температура, К.

Время пребывания реагентов в реакционной зоне, зависящее от часового расхода сырья G и объема катализатора V , в условиях нестабильной нагрузки промышленной установки по сырью заменено на «приведенное время» $z = Gt$, равное суммарному объему переработанного сырья за время t . Концентрация компонентов изменяется в зависимости от u — скорости движения газовой смеси по радиусу слоя катализатора (сырье подается радиально). На содержание компонентов в смеси будет также влиять ϕ — скорость движения катализатора по высоте реактора, поскольку содержание кокса в разных слоях катализатора различно в зависимости от скорости его движения, и активность катализатора по-разному изменяется по высоте слоя вследствие протекания процессов коксообразования. Скорость реакций W_j для i -го углеводорода согласно схеме превращений [15] будет зависеть от координаты движения катализатора l и активности катализатора a .

Кокс является одним из продуктов реакций, и его концентрация может быть найдена исходя из кинетики коксообразования. Активность катализатора, в свою очередь, зависит от содержания кокса [16] и кратности циркуляции катализатора следующим образом:

$$a_j = A_0 e^{-\alpha C_{\text{кокс}} / h_{\text{ц}}},$$

где A_0 — линейная составляющая, определяющая число активных центров, α — коэффициент отравления — нелинейная составляющая, определяющая различную степень дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса. Степень отравления металлических центров значительно выше, чем кислотных.

Содержание кокса на катализаторе определяющим образом зависит от кратности его циркуляции, которое можно рассчитать по следующему уравнению:

$$h_{\text{ц}} = \frac{u \rho_{см}}{\phi \rho_{кат}}.$$

Расчетные и экспериментальные значения содержания кокса на катализаторе после реакторного блока

Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ катализатор	Кокс, мас. %	
	эксперимент	расчет
Образец 1	5,54	5,63
Образец 2	4,13	4,03

Примечание. Расчет проведен для условий эксперимента: в реакторном блоке $t=510^\circ\text{C}$, $p=0,7$ МПа, расход сырья $160\text{ м}^3/\text{ч}$, кратность циркуляции катализатора $0,008\text{ м}^3/\text{м}^3$.

Скорость j -й химической реакции i -го компонента с учетом дезактивации катализатора можно представить следующим образом:

$$W_j = a_j k_j f(C),$$

где k_j — константа скорости j -й химической реакции на свежем катализаторе.

В таблице представлены расчетные и экспериментальные значения содержания кокса на промышленном Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализаторе риформинга. Приведенные образцы отличаются различной датой отбора, различным составом перерабатываемого сырья и, соответственно, различным содержанием кокса на катализаторе.

Погрешность расчетных значений не превышает 3 %, что подтверждает адекватность математической модели реальному процессу риформинга с движущимся зернистым слоем катализатора. Предложенную модель можно использовать для проведения прогнозных расчетов при моделировании процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора.

На рис. 5 представлены результаты модельных расчетов концентрации кокса, образующегося на

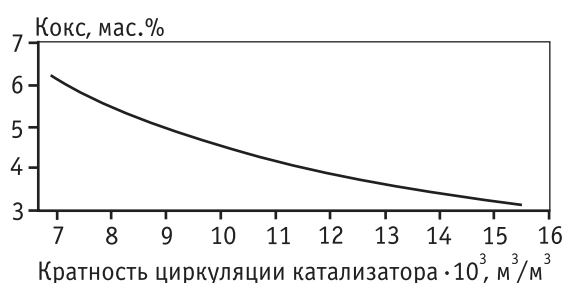


Рис. 5. Зависимость содержания кокса на катализаторе на выходе из реакторного блока риформинга от кратности циркуляции катализатора (расчеты на модели)

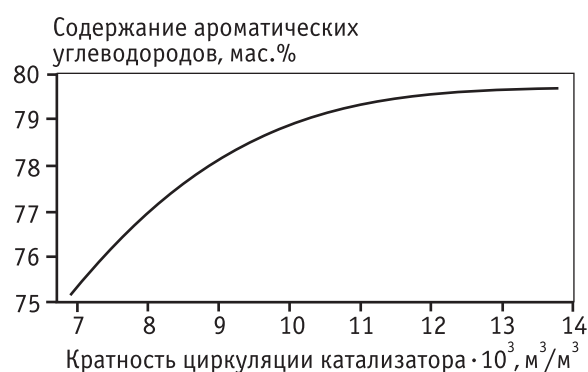


Рис. 6. Зависимость содержания ароматических углеводородов в риформате от кратности циркуляции катализатора (расчеты на модели)

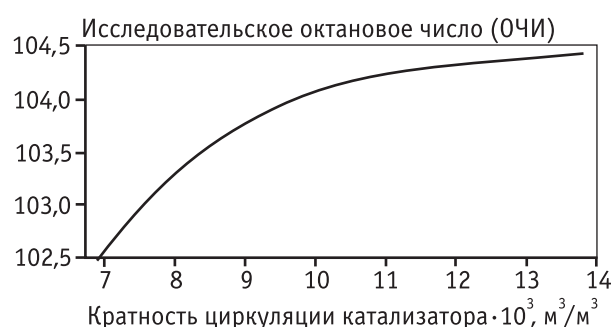


Рис. 7. Зависимость октанового числа продукта (по исследовательскому методу) от кратности циркуляции катализатора (расчеты на модели)

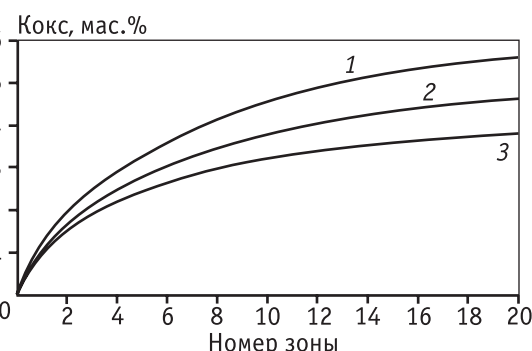


Рис. 8. Изменение содержания кокса при движении катализатора по длине реактора для разных значений кратности циркуляции катализатора ($\text{м}^3/\text{м}^3$): 0,008 (1), 0,010 (2) и 0,016 (3) (расчеты на модели)

поверхности катализатора в зависимости от его кратности циркуляции.

При увеличении значения кратности циркуляции катализатора содержание кокса на выходе из реактора уменьшается. Катализатор проходит реактор с более высокой скоростью, активные центры не успевают дезактивироваться и содержание

целевых компонентов в риформате возрастает (см. рис. 6).

Благодаря высокому содержанию целевых компонентов — ароматических соединений — возрастает октановое число продукта (см. рис. 7).

На рис. 8 представлена динамика изменения содержания кокса на поверхности катализатора по длине реактора. Для проведения модельных расчетов реакторный блок условно разделен на 20 последовательных вертикальных зон. Расчеты проведены для разных значений кратности циркуляции катализатора.

Очевидно, что при увеличении кратности циркуляции катализатора содержание кокса снижается. Рабочие интервалы кратности циркуляции катализатора — 0,008—0,010 м³/м³. Для увеличения октанового числа продукта и снижения содержания кокса на катализаторе можно варьировать этим параметром, произведя предварительные расчеты на модели.

Выводы

С помощью термогравиметрического и адсорбционного методов проведен анализ промышленного Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализатора, работающего в реакторе риформинга с движущимся слоем. Анализировались образцы катализатора — исходного, выходящего из реактора и после стадии регенерации.

На основании результатов ТГА сделано заключение, что в условиях процесса риформинга на поверхности катализатора образуется аморфный кокс, количество которого на выходе из реакторного блока составляет 4—6 % в зависимости от состава сырья и технологических параметров процесса. Наличие кокса в регенерированном катализаторе (2 %) свидетельствует о неполной регенерации катализатора в реализуемых условиях.

Удельная поверхность образцов составляет (м²/г): для исходного — 152, после регенерации — 140, на выходе из реактора — 118, что коррелирует с количеством кокса на поверхности образцов.

Математический анализ процессов коксообразования в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем показал, что при увеличении значения кратности циркуляции катализатора содержание кокса на выходе из реактора уменьшается. Катализатор находится меньшее время в контакте с реакционной средой, активные центры не успевают дезактивироваться, и содержание целевых

компонентов в риформате возрастает. Так, увеличение кратности циркуляции катализатора с 0,008 до 0,016 м³/м³ приводит к уменьшению содержания кокса на 2 мас.% и к увеличению октанового числа продукта на 1,5 пункта (расчеты на модели). Согласно расчетам на математической модели, можно рекомендовать поддерживать кратность циркуляции катализатора в интервале 0,008—0,010 м³/м³ для повышения эффективности работы промышленной установки. Поддержание оптимальных условий в реакторном блоке и регенераторе позволит контролировать процесс коксообразования и поддерживать концентрацию кокса на минимально возможном, а удельную поверхность катализатора на максимальном возможном уровне.

Литература

1. Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Пашков В.В., Проскура А.Г., Затолокина Е.В., Удрас И.Е., Белый А.С. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР // Российский химический журнал. № 4. Т. LI. 2007. С. 60—68.
2. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение. М.: Наука, 2001.
3. Garcia-Dopico M., Garcia A., Garcia A. Santos Modeling coke formation and deactivation in a FCCU//Applied Catalysis A: General 303. P. 245—250 (2006).
4. Parera J.M., Verderone R.J., Querini C.A. Coking on bifunctional catalysts, in: Delmon B., Froment G.F. (Eds.), Catalyst Deactivation 1987, Elsevier Science Publ B.V., Amsterdam, 1987. P. 135—146.
5. Praserttham P., Mongkhonsi T., Kunatippapong S., Jaikaew B., Lim N. Determination of coke deposition on metal active sites of propane dehydrogenation catalysts, in: Bartholomew C.H., Fuentes G.A. (Eds.), Catalyst Deactivation 1997, Elsevier Science Publ B.V., Amsterdam, 1997. P. 153—158.
6. Afonso J.C., Schmal M., Frety R. The chemistry of coke deposits formed on a Pt-Sn catalyst during dehydrogenation of N-alkanes to mono-olefins, Fuel Process. Technol. 41 (1994). P. 13—25.
7. Baker R.T., Harris P.S. Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York, 1978. P. 83—165.
8. Lin L.W., Zhang T., Zang J.L., Xu Z.S. Dynamic process of carbon deposition on Pt and Pt-Sn catalysts for alkane dehydrogenation // Appl. Catal. 67 (1990). P. 11—23.

9. Parera J.M., Figoli N.S., Traffano E.M. Catalytic action of platinum on coke burning // J. Catal. 79 (1983). P. 481—484.
10. Figoli N.S., Beltramini J.N., Marinelli E.E., Sad M.R., Parera J.M. Operational conditions and coke formation on Pt-Al₂O₃ reforming catalyst // Appl. Catal. 5 (1983). P. 19—32.
11. Rebo H.P., Blekkan E.A., Bednarova L., Holmen A. Deactivation of Pt—Sn catalyst in propane dehydrogenation, in: Delmon B., Froment G.F. (Eds.), Catalyst Deactivation 1999, Elsevier Science Publ B.V., Amsterdam. 1999. P. 333—340.
12. Songbo He, Chenglin Sun, Xu Yang, Bin Wang, Xihai Dai, Ziwu Bai. Characterization of coke deposited on spent catalysts for long-chain-paraffin dehydrogenation // Chemical engineering journal 163 (2010). P. 389—394.
13. Li C.L., Novaro O., Bokhimi X., Munoz E., Boldu J.L., Wang J.A., Lopez T., Gomez R., Batina N. Coke formation on an industrial reforming Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst Catalysis letters 65 (2000). P. 209—216.
14. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. М.: Издательство академии наук СССР, 1955.
15. Гынгазова М.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Короленко М.В., Уваркина Д.Д. Кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 41—48.
16. Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Korolenko M.V., Uvarkina D.D. Kinetic Model of the Catalytic Reforming of Gasolines in Moving-Bed Reactors // Catalysis in Industry. 2010. Vol. 2. №. 4. P. 374—380.

УДК 661.183.2

РАЗРАБОТКА БЕЗЗОЛЬНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2012 г. **В.В. Гурьянов,**
В.М. Мухин, А.А. Курилкин

ОАО «Электростальское научно-производственное
объединение “Неорганика”», Электросталь

Введение

Углеродные адсорбенты широко применяются в качестве носителей катализаторов. Однако большинство промышленных активных углей характеризуются низкой механической прочностью (60—75 %), значительным содержанием зольных примесей (5—20 мас.%) и слабо развитой мезопористой структурой. Эти факторы не позволяют вести высокоселективные каталитические процессы, особенно при жестких режимах эксплуатации катализаторов в движущихся и псевдоожиженных слоях.

Чтобы расширить области применения углеродных адсорбентов как носителей катализаторов и повышения эффективности каталитических процессов, нужны разработки беззольных углеродных адсорбентов с существенно улучшенными эксплуатационными свойствами.

В связи с этим представляется перспективным использовать при разработке таких адсорбентов нетрадиционные виды сырья — синтетические мономерные и полимерные продукты [1—3], что позволяет получать практически беззольные активные угли с требуемыми физико-механическими, химическими и адсорбционными характеристиками. Одним из многообещающих синтетических материалов является фурфурол — продукт первичной переработки пентозансодержащего растительного сырья. Вследствие доступности сырья и высокой

Гурьянов В.В. — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник.
Тел.: (496) 575-95-22 (доб. 5-79). E-mail: neorg.el@mail.ru

Мухин В.М. — д-р техн. наук, начальник лаборатории.
Тел.: (496) 575-50-06. E-mail: neorg.el@mail.ru

Курилкин А.А. — мл. науч. сотрудник. Тел.: (496) 575-95-22 (доб. 4-49).
E-mail: neorg.el@mail.ru

реакционной способности он является одним из самых распространенных на мировом рынке продуктов для производства разнообразных мономерных и полимерных материалов. Крупнотоннажное производство фурфурола в Российской Федерации, обладающей значительными и воспроизводимыми запасами растительного сырья, позволяет использовать его для создания промышленной технологии получения углеродных адсорбентов, характеризующихся по сравнению с известными марками активных углей существенно улучшенными физико-механическими и адсорбционными свойствами [4–6].

Однако по всем существующим технологиям переработки фурфурола получают жидкие или твердые легкоплавкие смолы, которые используются в дальнейшем после их смешения с наполнителями и отвердителями для выпуска технологических изделий. Данные же о непосредственном использовании фурфурола для получения отвержденных технологических изделий, тем более частиц со сфероидальной формой, отсутствуют. Из сказанного делаем вывод: необходима разработка принципиально нового одностадийного осмоления фурфурола, формирования сферического продукта и его отверждения.

Изучение закономерностей отверждения фурфурола в присутствии кислот

При осмолении фурфурола в присутствии кислотных катализаторов раствор быстро теряет прозрачность. Однако смесь остается подвижной жидкостью. Особенность ее отверждения — наличие резкой границы между жидким и желеобразным состояниями. Время желатинизации ($\tau_{\text{ж}}$) фурфурола является важным параметром для организации процесса формирования сферического продукта.

В табл. 1 приведены значения времени желатинизации фурфурола в присутствии концентрированной соляной (35–40 мас.%) и серной кислот (92 мас.%) при комнатной температуре.

Представленные данные свидетельствуют о значительно более энергичном осмолении фурфурола в присутствии серной кислоты. Так, при объемном соотношении компонентов (кислота/фурфурол) $C = 0,1$ время отверждения фурфурола с серной кислотой в 7 раз меньше, чем в присутствии соляной кислоты. Это объясняется, по-видимому, высокой гигроскопичностью серной кислоты, связывающей воду, являющейся одним из продуктов поликонденсации фурфурола. Анализ полученных эксперимен-

Таблица 1
Время желатинизации фурфурола
в присутствии минеральных кислот

Объемное соотношение компонентов		Время желатинизации, мин	
C_4H_3OCHO	HCl	Эксперимент	Расчет по (1)
100	7	325	302
100	10	240	260
100	25	157	151
100	33,3	118	117
100	50	62	68
100	66	50	47
C_4H_3OCHO	H_2SO_4	Эксперимент	Расчет по (2)
100	2,5	290	284
100	4	109	113
100	6	60	60
100	10	33	29
100	12	23	22
100	18	10	11,5

тальных данных позволил установить зависимости значений $\tau_{\text{ж}}$ (мин) от параметра C :

$$\tau_{\text{ж}} = -14 - 274 \lg C_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

$$\tau_{\text{ж}} = -19 + 48 [\lg(C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 10^2)]^{-2}. \quad (2)$$

Эти данные, как видно из табл. 1, можно использовать для нахождения значений времени желатинизации.

Следует отметить существенное влияние температуры на время желатинизации композиций. Например, проведение процесса не при комнатной температуре, а при 75 °С для $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1$ снижает значение $\tau_{\text{ж}}$ с 33 до 1,5 мин.

Влияние реакции сополимеризации на скорость отверждения фурфурола

Процесс осмоления и отверждения фурфурола значительно ускоряется, если в композицию помимо кислот вводятся органические вещества, способные вступать с мономером в реакции сополимеризации. Активными компонентами осмоления и отверждения фурфурола в кислой среде являются разнообразные мономерные и полимерные продукты (например, ацетон, фенол, пропиловый альдегид, диэтиленгликоль, фурфуриловый спирт, фор-

Таблица 2

Время желатинизации фурфурола в присутствии ацетона, эпоксидной смолы ЭД-20 и серной кислоты

Объемное соотношение компонентов			Время желатинизации, $\tau_{ж}$, мин	Объемное соотношение компонентов			Время желатинизации, $\tau_{ж}$, мин
C_4H_3OCHO	Ацетон	H_2SO_4		C_4H_3OCHO	ЭД-20	H_2SO_4	
100	1	10	8,1	100	1	10	6,9
100	2	10	6	100	2	10	2,1
100	3	10	5,1	100	3	10	<1
100	4	10	4	100	4,6	7	2,5

малин, различные термореактивные синтетические смолы (фенольные, эпоксидные), лесохимическая и каменноугольная смолы, а также различные смеси указанных веществ). Представленные в табл. 2 в качестве примера данные свидетельствуют о высокой активности вводимых компонентов. Даже при малых количествах ацетона и эпоксидной смолы ($C = 0,02$) время желатинизации сокращается при $C_{H_2SO_4} = 0,1$ с 33 (см. табл. 1) до 6 и 2,1 мин, соответственно. Ввиду низкой концентрации вводимых компонентов вряд ли можно допустить, что только реакции сополимеризации существенно снижают значение $\tau_{ж}$. По-видимому, взаимодействие фурфурола с указанными добавками катализирует основную реакцию гомополимеризации фурфурола.

При высоких скоростях желатинизации ($\tau_{ж} < 10$ мин), являющейся начальной стадией отверждения фурфурола, происходит глубокое протекание процесса, приводящее к формированию жесткой, пространственно-сетчатой структуры резита, т.е. к отверждению композиций, сопровождающемуся их разогреванием с выделением паров продуктов реакций. Окончательное время отверждения композиций составляет обычно 70–140 % от времени их желатинизации.

Таким образом, введением в фурфурол различных активных компонентов, также как и увеличением температуры процесса, можно достичь очень низких значений времени желатинизации, что указывает на возможность организации одностадийного процесса формирования сферического продукта и его отверждения.

Получение сферического углеродного адсорбента ФАС

На рис. 1 приведена технологическая схема получения активного угля ФАС (фурфурольный адсорбент сферический). Продукт формировали в

трубчатом реакторе высотой 1,5 м, заполненном минеральным маслом при температуре 100–110 °С. Фурфурол с серной кислотой и активными органическими добавками смешивали в смесителе, объем которого подбирали так, чтобы время пребывания в нем смеси не превышало времени ее желатинизации. Частично осмоленная в смесителе композиция самотеком поступала в распределитель, из фильер которого в виде струй в слой горячего масла, где они, в зависимости от его вязкости, дробились на капли нужного диаметра. Окончательное осмоление и термоотверждение продукта в реакторе происходило за 15–18 с. Из реактора продукт непрерывно поступал в накопитель (на схеме не показан), после заполнения которого направлялся на центрифугирование. Отделенный на центрифуге от масла продукт, представлявший собой сфероидальные зерна размером 1–3 мм (основная фракция 2–3 мм), направляли на термообработку.

Термообработку сформованного продукта проводили во вращающихся электропечах в токе диок-

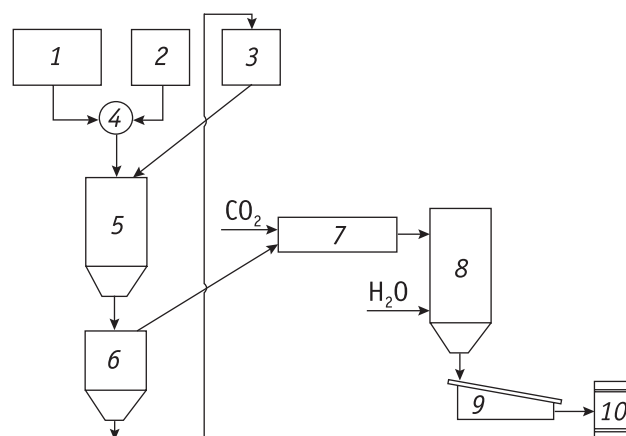


Рис. 1. Технологическая схема получения активного угля ФАС

1–3 – емкости для хранения фурфурола, кислоты, масла;
4 – смеситель; 5 – реактор; 6 – центрифуга; 7 – печь карбонизации; 8 – печь активации; 9 – рассев; 10 – тара

сида углерода при постепенном подъеме температуры от 150 до 820 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Активировали термообработанный продукт смесью паров воды и диоксида углерода (соотношение 3/1) также во вращающихся электропечах при температуре 850—870 °С. Образовавшиеся в процессах карбонизации и активации газо- и парообразные продукты после прохождения печи дожигания отсасывались в атмосферу. Далее активированный уголь отсеивали от пыли и крупных включений и направляли на магнитную сепарацию. В барабанном магнитном сепараторе ПБСУ 40/10 продукт освобождался от металлической окалины реторт печей карбонизации и активации. Полученный углеродный адсорбент ФАС представлял собой сферидальные гранулы диаметром 0,7—2,5 мм с гладкой, блестящей и непылящей поверхностью.

Исследование первичной и пористой структур и адсорбционных свойств карбонизованных и активированных ФАС

Полученные углеродные адсорбенты исследовались методами дериватографии, рентгеноструктурного анализа, адсорбционными и ртутной порометрии.

Дифференциально-термический анализ углеродных адсорбентов (ДТА) проводили на дериватографе МОМ ОД-103 в атмосфере азота при скорости нагрева 5 К/мин.

Дифракционные спектры подпрессованных в кварцевых кюветах порошков снимали на приборе Дрон-5 с использованием фильтрованного FeK_α -излучения. Рентгенографическую плотность ρ рассчитывали в соответствии с [7]. Величины межплоскостного расстояния d_{002} определяли по уравнению Вольфа-Брегга, а средние значения высоты пакетов L_c и их диаметра L_a рассчитывали по формулам Шеррфа-Селякова [8].

Параметры пористой структуры определяли на порометре ПА-3М.

Изотермы адсорбции паров бензола получены при 293 К на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0,2 г.

Карбонизованные сферические углеродные адсорбенты. На рис. 2 приведены дериватограммы потери массы $\Delta m/\Delta m_{\text{ост}} \cdot \Delta T, \text{K}^{-1}$ от температуры карбонизации термоотвержденных образцов. Видно, что дериватограммы для сферического продукта и дробленого образца, полученного в результате блочной

полимеризации и отверждения фурфурола, практически совпадают. Наиболее выраженные максимумы на дифференциальных кривых потери массы наблюдаются около 200 °С и наиболее значительные — при 450—500 °С. Оба продукта характеризуются и одинаковыми значениями выхода углеродного остатка ω при 950 °С. Однако после термообработки сферического продукта получается значительно более плотный продукт, насыпная плотность которого составляет 670—700 г/дм³, в то время как для дробленого — 440—460 г/дм³. Это обусловлено существенными различиями в условиях термоотверждения фурфурола. При получении дробленого продукта отверждение композиции объемом 200 мл проводили при температуре, близкой к комнатной. При жидкостном формовании объем одной капли, нагреваемой до 100 °С всего за несколько секунд, составляет только $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$. Столь значительные различия в процессах отверждения и при этом, по-видимому, наличие гидростатического давления сжатия капли за счет поверхностного натяжения сферического мениска приводят к формированию более бездефектного, в 1,5 раза более плотного продукта.

В табл. 3 приведены содержание атомов элементов и результаты рентгеноструктурного анализа уг-

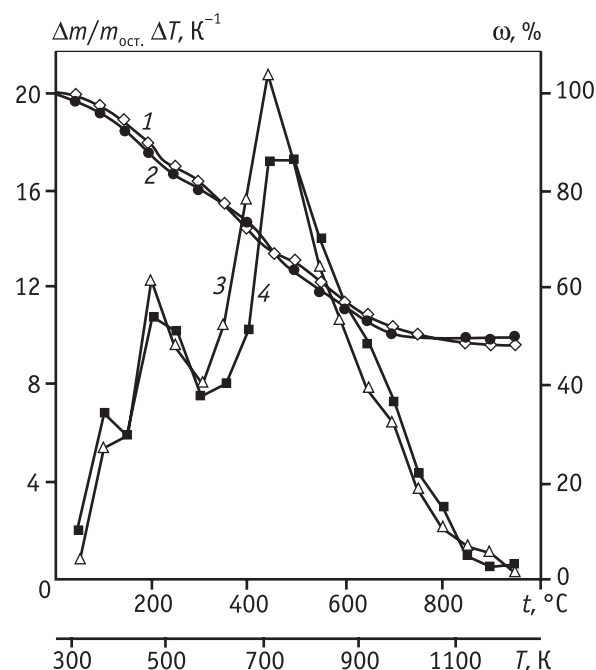


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые потери массы ($\Delta m/\Delta m_{\text{ост}} \cdot \Delta T$) при термодеструкции сферических (1, 3) и дробленых (2, 4) продуктов отверждения фурфурола (ω — выход углеродного остатка)

Таблица 3

Изменение параметров первичной структуры и содержания атомов элементов состава углеродных остатков в процессе карбонизации сформованного сферического продукта

Параметры	Температура карбонизации, °С					
	150	300	400	550	700	850
d_{002}	Рентгеноаморфный					
L_c	нм					
L_a	—					
ρ , г/см ³	—					
% упоряд. углерода	—					
C	68,8	74,6	83,1	92,8	96,2	98,1
O	24,7	20,1	12,0	2,5	1,4	0,3
H	5,7	4,7	4,4	4,2	2,0	1,3
S	1,1	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3

леродных остатков, полученных при карбонизации сформованного сферического продукта.

Результаты рентгеноструктурного анализа указывают, что при термообработке до 400 °С образцы остаются рентгеноаморфными. При повышении температуры от 400 до 550 °С, когда резко уменьшается масса образца и значительно снижается содержание кислорода ввиду разрушения фурановых циклов с образованием циклически полимеризованного углерода, происходит формирование пакетов углеродных сеток. Дальнейшее повышение температуры сопровождается упорядочением структуры, выражающемся в уменьшении значений d_{002} и L_c , увеличением плотности углерода, количества углерода, упорядоченного в пакеты, и их диаметра.

В табл. 4 приведены результаты ртутнопорометрических исследований развития мезо- и макропористой структур при карбонизации сформованного сферического продукта. Приведенные данные свидетельствуют о практическом отсутствии в образцах пор размером более 50 нм и менее 10 нм. Основной объем крупных мезопор распределен в узком интервале эквивалентных радиусов 25—50 нм и формируется в основном на ранней стадии термообработки — при температурах ниже 420 °С.

На рис. 3 и 4 показаны изотермы адсорбции паров бензола на карбонизованных и активированных сферических углеродных адсорбентах.

Изотермы на рис. 4 демонстрируют две существенно различающихся группы. К первой относятся изотермы на рентгеноаморфных образцах. Их отличием являются малые значения адсорбции при низких давлениях и подъем изотерм в области полимолекулярной адсорбции. Вторую группу составляют изотермы адсорбции, полученные в результате карбонизации продукта при 550—850 °С и характеризующиеся, как отмечалось выше,

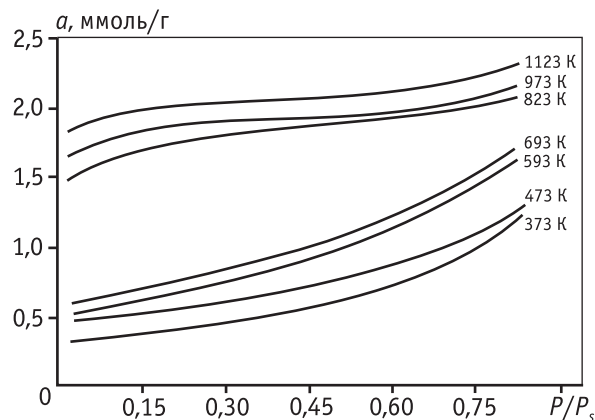


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола на образцах сформованного сферического продукта, термообработанных при различных температурах (P/P_s — относительное давление паров бензола)

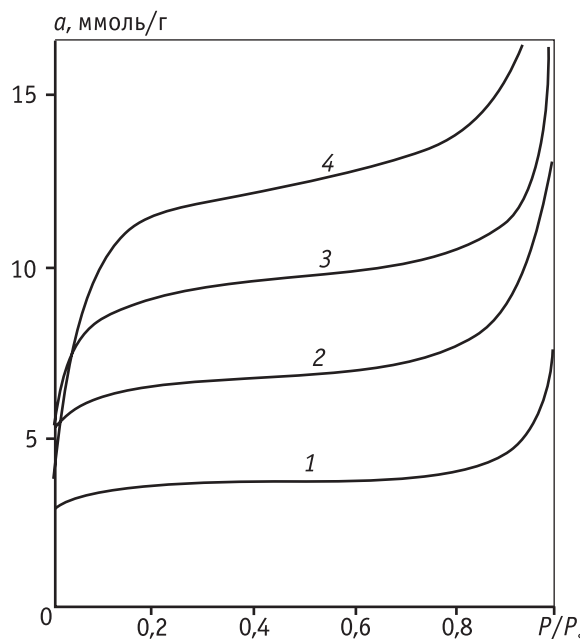


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола на сферических углеродных адсорбентах ФАС, активированных до значений насыпной плотности (Δ , г/дм³): 605 (1), 425 (2), 343 (3) и 309 (4) (a — величина адсорбции, P/P_s — относительное давление паров бензола)

Таблица 4

Изменение параметров пористой структуры сформованного сферического продукта в процессе карбонизации

Температура карбонизации, °С	Объем пор (см ³ /г) в интервале эквивалентных радиусов (нм)					Ртутно-параметрический объем, V _{Hg} , см ³ /г
	5–10	10–25	25–50	50–100	> 100	
200	0,00	0,01	0,11	0,02	0,00	0,14
320	0,00	0,04	0,18	0,02	0,00	0,24
370	0,01	0,06	0,24	0,02	0,00	0,33
420	0,00	0,09	0,26	0,03	0,00	0,38
550	0,01	0,07	0,27	0,02	0,00	0,37
700	0,01	0,07	0,25	0,02	0,00	0,35
870	0,02	0,03	0,29	0,02	0,00	0,36

наличием пакетов углеродных сеток циклически полимеризованного углерода. Это типичные изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах с характерным для них крутым подъемом кривых при низких давлениях.

В табл. 5 представлены характеристики микро- и мезопористой структуры карбонизованного сферического продукта, полученные по результатам обработки изотерм адсорбции в соответствии с δ -методом [9, 10].

Из приведенных данных следует, что образцы, термообработанные при 100–420 °С, не содержат микропор. Формирование основного объема пор молекулярных размеров происходит в узком температурном интервале — от 420 до 550 °С, когда в ходе процессов ароматизации структуры образуются пакеты углеродных сеток.

Таблица 5

Изменение текстурных характеристик сформованного сферического продукта в процессе карбонизации

Температура карбонизации, °С	Объем микропор, см ³ /г	Поверхность мезопор, м ² /г
100	0,00	70
200	0,01	70
320	0,00	100
420	0,01	100
550	0,14	40
700	0,15	31
850	0,16	34

Активированные сферические углеродные адсорбенты ФАС (угли). Приведенные на рис. 4 изотермы адсорбции бензола на ряде активированных адсорбентов свидетельствуют о присутствии в углях как микропор, так и крупных мезопор, заполняющихся при высоких относительных давлениях.

Как видно из табл. 6, при развитии суммарной пористости до 1,50 см³/г угли не содержат макропор, а весь объем пор обусловлен наличием лишь сорбирующих микро- и мезопор, причем увеличение в процессе активирования объемов мезопор с 0,37 до 0,70 см³/г не вызвано увеличением их размеров или образованием новых мезопор, поскольку их объемная доля остается практически неизменной — 0,22–0,24 см³/см³ слоя. Следовательно, параметры мезопористой структуры определяются характеристиками исходного карбонизованного материала, а увеличение при активировании объема мезопор, отнесенного к единице массы, связано лишь с процессом газификации углерода при развитии микропористой структуры от 0,18 до 0,28 см³/см³ слоя (0,29–0,80 см³/г) в результате увеличения линейных размеров микропор с 1,21 до 1,75 нм.

Активировали термообработанный продукт при температуре 850–870 °С в течение 6 ч, что позволило получить образцы с различной пористой структурой.

Как и следовало ожидать, использование в качестве исходного сырья синтетического мономера — фурфурола — обуславливает получение практически беззольных активных углей. Однако наиболее характерная особенность сферических углеродных адсорбентов ФАС заключается в их уникально высокой механической прочности. Так, при активиро-

Таблица 6

Характеристики активированных сферических углеродных адсорбентов ФАС

Насыпная плотность, г/дм ³	Суммарный объем пор (V_{Σ}), см ³ /г	Объем микропор ($V_{\text{микро}}$), см ³ /г (см ³ /см ³)	Размер микропор (H), нм	Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$), см ³ /г (см ³ /см ³)	Объем макропор ($V_{\text{макро}}$), см ³ /г	Зольность, % (ГОСТ 12596)	Прочность при истирании, % (ГОСТ 16188)
605	0,66	0,29 (0,18)	1,21	0,37 (0,22)	0,0	0,03	99,1
574	0,76	0,34 (0,20)	1,28	0,42 (0,24)	0,0	0,01	99,0
509	0,92	0,45 (0,23)	1,45	0,47 (0,24)	0,0	0,03	99,7
470	1,01	0,51 (0,24)	1,50	0,50 (0,23)	0,0	0,06	100
436	1,09	0,56 (0,24)	1,59	0,53 (0,23)	0,0	0,05	98,8
405	1,22	0,66 (0,27)	1,63	0,56 (0,23)	0,0	0,05	99,5
345	1,50	0,80 (0,28)	1,75	0,70 (0,24)	0,0	0,08	98,0

Примечание. Размер щелевых микропор (H) рассчитывается в соответствии с [11, 12] по уравнению $H = 10,8/E_0^{2/3}$, где E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции, соответствующая уравнениям изотерм адсорбции теории объемного заполнения микропор [13].

вании до развития суммарной пористости 1,50 см³/г и объема микропор 0,80 см³/г показатель прочности при истирании не опускается ниже 98 % и для большинства активных углей близок к 100 %. Столь высокие значения находятся на пределе принятого метода определения прочности при истирании. В связи с этим в отношении ФАС была изменена методика и увеличено время помола в стержневой мельнице с 3 мин до 30 ч. При этом величина прочности угля ФАС с $V_{\Sigma} = 1,22$ см³/г составила 98 %, что соответствует коэффициенту скорости истирания $K = 1,1 \cdot 10^{-3}$ %·мин⁻¹. Активные же угли типа АГ и СКТ с прочностью 80 % образуют в течение 3 мин помола 20 % пыли, что соответствует значению $K = 6,67$ %·мин⁻¹. Следовательно, скорость истирания углей ФАС более чем на 3 порядка ниже, чем у промышленных марок активных углей. Также высоки прочностные свойства сферических адсорбентов ФАС на раздавливание. Значение разрушающей гранулы силы F_p в процессе активирования изменяется от 220 до 190 Н, что в 17 и 40 раз больше значений F_p , соответствующих гранулам углей АГ-3 и АГ-5.

Результаты рассмотренных методик носят относительный характер, представлялось небезынтересным определить такой физико-механический показатель углеродного материала, как предел прочности на сжатие — σ_c . Его ориентировочная оценка приводит к значениям $\sigma_c = 740 \pm 40$ МПа, в 3–7 раз большим величин предела прочности на сжатие таких материалов, как гранит, кварцит, текстолит,

электроугли, и сопоставимым со значениями σ_c для чугуна (400–1000 МПа) [14, 15].

Заключение

В результате изучения процессов отверждения фурфурола в присутствии кислот и активных, совмещающихся с мономером органических добавок, разработана новая технология жидкостного формования сферического продукта путем совмещения 3 традиционно отдельных стадий: 1) осмоление фурфурола в результате реакций поликонденсации и полимеризации; 2) формование сферического продукта; 3) его отверждение.

Отработаны параметры карбонизации и активирования сформованного продукта, приводящие к получению беззольного, уникально высокопрочного углеродного адсорбента, что обуславливает его перспективность как носителя катализаторов при жестких режимах эксплуатации — в движущемся и псевдоожиженном слоях.

Литература

1. Бурушкина Т.Н. // Журнал РХО им. Д. И. Менделеева. 1995. Т. XXXIX. № 6. С. 122.
2. Кряжев Ю.Г. // Материалы XII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 21–25 апр. 2008 г. РАН — ИФХЭ, Москва–Клязьма. 2008. С. 69.

3. *Картель Н.Т.* // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. РАН: Москва, 2011. С. 381.
4. Пат. 2026813 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, З.А. Мушаров, В.М. Мухин и др. 1993.
5. Пат. 2257343 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Г.В. Дворецкий. 2003.
6. Пат. 2301701 (РФ). Способ получения сферического углеродного адсорбента / В.В. Гурьянов, А.В. Осипова и др. 2006.
7. *Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Иванова Л.С., Каверов А.Т., Касаточкин В.И.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 1. С. 17.
8. *Усенбаев К., Жумалиева К.* // Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований аморфных углеродов. Фрунзе: Мектеп, 1976.
9. *Гурьянова Л.Н., Гурьянов В.В.* // Журнал физической химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1459; 1989. Т. 63. № 1. С. 161. № 2. С. 426. № 3. С. 683.
10. *Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Дубинина Л.А.* // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 158.
11. *Гурьянов В.В., Дубинин М.М., Мисин М.С.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2374.
12. *Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 933.
13. *Dubin M.M.* // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457.
14. *Беляев Н.М.* // Сопротивление материалов. М.: Наука, 1976.
15. *Темкин И.В.* // Производство электроугольных изделий. М.: Высшая школа, 1980.

УДК 66.094.373 :
: 661.865.5 : 661.856

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОЗОЛЕЙ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$

© 2012 г. **Н.Н. Гаврилова,**
Е.Ю. Либерман, О.В. Яровая,
А.Г. Кошкин, В.В. Назаров,
А.И. Михайличенко

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

Введение

Промышленными катализаторами окисления СО являются системы на основе металлов платиновой группы и оксидов переходных металлов, в основ-

ном оксидов хрома, меди или никеля [1]. Ограниченность ресурсов благородных металлов и их высокая стоимость вынуждают к поиску новых каталитических систем. Перспективными альтернативными катализаторами являются многокомпонентные системы на основе твердых растворов $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и оксидов переходных металлов, в частности оксида меди. Благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам и кислородонакопительной способности, использование смешанных оксидов $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ значительно повышает термическую устойчивость катализатора и улучшает работу ката-

Гаврилова Н.Н. – канд. хим. наук, ассистент. Тел.: (499) 978-56-70.
E-mail: gavrilovann@yahoo.com

Либерман Е.Ю. – канд. хим. наук, доцент. E-mail: el-liberman@yandex.ru

Яровая О.В. – канд. хим. наук, доцент. Тел. тот же. E-mail: Y_O_V@yahoo.com

Кошкин А.Г. – ассистент. E-mail: tijbfpb@gmail.com

Назаров В.В. – д-р хим. наук, зав. кафедрой коллоидной химии.
Тел.: (499) 978-60-10. E-mail: nazarov@tust.ru

Михайличенко А.И. – д-р хим. наук, зав. кафедрой технологии неорганических веществ. Тел.: (499) 978-78-73. E-mail: mikhayli7@gmail.com

лизатора в нестационарных условиях (при горении топлива температура процесса изменяется от 200 до 1000 °С, а состав газовой смеси — от окислительной до восстановительной) [2].

В настоящее время для получения нанесенных катализаторов на основе $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ широко используется метод пропитки носителя растворами солей с их последующим термическим разложением. Перспективным направлением является применение золь-гель метода и использование для пропитки вместо растворов солей золей, содержащих уже сформированные частицы $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, размеры которых не превышают 10 нм. Известно, что при столь малых размерах частиц начинают проявляться так называемые размерные эффекты, приводящие к изменению физико-химических свойств материала, поскольку увеличивается доля «поверхностных» атомов и возрастает роль поверхностной энергии частиц [3]. В частности, при создании материалов на основе наночастиц CeO_2 увеличивалась подвижность кислорода кристаллической решетки и кислородной емкости. При этом подвижность кислорода у наноразмерных образцов обнаруживалась при значительно более низких температурах (350–475 °С), чем в случае объемных кристаллитов размером несколько микрон (1000 °С). Поскольку вышеперечисленные факторы в основном и определяют каталитические свойства церийсодержащих материалов в реакциях окисления, можно прогнозировать увеличение активности систем на основе наночастиц $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$.

Для отработки способа синтеза высокоактивных каталитических систем на основе наночастиц $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ в данной работе золь-гель методом приготовлена серия нанесенных катализаторов на

основе гидрозолей $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$. Изучены морфология, фазовый состав, удельная поверхность приготовленных образцов, определена их каталитическая активность в реакции окисления оксида углерода.

Экспериментальная часть

Получение золей. Золи $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ получали описанным в [4] методом, заключающимся в пептизации осадка, полученного гидролизом растворов неорганических солей. В качестве исходных реагентов использовали нитрат церия (III) и оксинитрат циркония. Смеси растворов солей готовили таким образом, чтобы молярное соотношение $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ в конечных продуктах составляло 9/1, 4/1, 1/1, 1/4. Данные соотношения выбраны на основании литературных данных как наиболее часто используемые в составе катализаторов [5–8]. Осаждение проводили раствором аммиака; полученный осадок промывали дистиллированной водой, после чего пептизировали в присутствии азотной кислоты. Основные характеристики золей $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ и CuO из работ [6, 7] приведены в табл. 1.

Разработанный способ синтеза позволяет получать гидрозолы различного состава с исходной концентрацией дисперсной фазы около 6 мас.% (в пересчете на сумму оксидов $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$), которые в случае необходимости могут быть сконцентрированы до более высоких показателей дисперсной фазы. При повышении концентрации увеличивается вязкость золей, и при максимальном значении концентрации, указанном в табл. 1, золи в свобододисперсном состоянии переходят в гели. Использование золей с высокими концентрациями позволит сократить число стадий пропитка—

Таблица 1

Коллоидно-химические характеристики золей смешанных оксидов церия и циркония (CeO_2ZrO_2) и оксида меди (CuO) [9, 10]

Свойство	$\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$				CuO
	9/1	4/1	1/1	1/4	
Исходная концентрация, мас.% [в пересчете на MeO_x]	6				0,182
Максимальная концентрация, мас.% [в пересчете на MeO_x]	30	35	42	42	0,182
Содержание Me в растворимой форме по MeO_x от общего содержания, мас.%	4–6				30
Интервал pH сохранения агрегативной устойчивости	1,5–5,0	1,0–5,0	0,5–5,5	0,5–5,7	6,6–7,3
Диаметр частиц, нм	1–6	1–4	1–3	1–2	80
Электрокинетический потенциал частиц, мВ	+ 25				+ 35

прокаливание при получении нанесенных катализаторов.

Дисперсная фаза золей представлена слабо закристаллизованными оксидами $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, размер которых зависит от состава и не превышает 6 нм. Синтезированные гидрозоли устойчивы в кислой среде (при pH менее 5). Электрокинетический потенциал, определенный методом макроэлектрофореза, составляет +25 мВ, что свидетельствует о положительном заряде частиц в указанном интервале pH.

Аналогичные характеристики приведены и для золей CuO, которые также использовались для получения нанесенных катализаторов. Частицы CuO имеют размер в пределах 80 нм. Золи устойчивы в нейтральной области, что исключает возможность использования смеси золей $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и CuO из-за растворения частиц оксида меди. Поэтому при синтезе многокомпонентных нанесенных катализаторов вначале наносили золи $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ с последующим прокаливанием, а затем наносили частицы CuO.

Вязкость золей определяли капиллярным вискозиметром, относительная погрешность измерений составляла 4 %.

Приготовление катализаторов. Нанесенные катализаторы на основе $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ получали, пропитывая носитель золями активного компонента катализатора с их последующей термообработкой. В качестве носителя использовали $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракции 2–3 мм ($S_{\text{уд}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед нанесением проводилось вакуумирование носителя для более равномерного распределения активного компонента, так как находящийся в порах воздух препятствует проникновению золя.

Температуру прокаливания катализатора определяли на основании данных термического и рентгенофазового анализа. Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D MOM. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 с CuK_α -излучением.

Массовое содержание активного компонента на носителе (%) оценивали термогравиметрическим методом по изменению массы образца. После нанесения золей носитель сушили и прокаливали. По приросту массы образца определяли содержание катализатора.

Удельную поверхность образцов устанавливали методом тепловой десорбции азота на установке

ГХ-1. Морфологию и элементный анализ нанесенных катализаторов исследовали на сканирующем микроскопе JSM-6480LV фирмы «Jeol» (Япония) с системой рентгеноспектрального микроанализа, включающей энергодисперсионный INCA-Energy 350 и волновой дифракционный INCA-Wave 500 спектрометры.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления CO исследовали на установке проточного типа в интервале температур 20–450 °C при атмосферном давлении и объемной скорости 7200 ч⁻¹ на газовой смеси состава (об.%): CO – 4,1; O₂ – 9,6; N₂ – 86,3. Температуру контролировали с помощью термопары, помещенной в слой катализатора. Реакция проводилась в стационарных условиях. Исходные компоненты газовых смесей и продуктов реакции анализировали на хроматографе Chrom 5, снабженном катарометром и хроматографическими колонками (длина колонок – 1,5 м, внутренний диаметр 4 мм), заполненными сорбентом – молекулярными ситами 13X.

Пренебрегая изменением объема газа в ходе реакции и предполагая, что имеем реактор идеального вытеснения, а реакция CO является реакцией 1-го порядка, константу скорости реакции окисления CO рассчитывали по уравнению [1]:

$$k = \frac{v_0}{V_{\text{кат}}} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right), \quad (1)$$

где v_0 – объемный расход газовой смеси, см³/с; $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора, см³; x – степень превращения.

Удельную каталитическую активность, выраженную константами, отнесенными к единице массы или поверхности катализатора, рассчитывали следующим образом:

$$k_m = \frac{k}{m_{\text{кат}}}, \quad (2)$$

$$k_S = \frac{k}{m_{\text{кат}} S_{\text{кат}}}, \quad (3)$$

где $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; $S_{\text{кат}}$ – площадь удельной поверхности катализатора, м²/г.

Обсуждение результатов

Условия синтеза нанесенных катализаторов. Носитель обрабатывали активным компонентом (золь) в избытке жидкой фазы. В этом случае необходимо определить время достижения «адсорбционного» равновесия между золью и носителем. Необходимое

время пропитки устанавливали, погружая носитель в золь (концентрация его составляла 4 мас.% в пересчете на $[\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2]$) и выдерживая различное время (от 10 мин до 4 ч) при температуре 20 °С. Затем избыток золя удаляли, носитель подвергали сушке и последующему прокаливанию при температуре 600 °С в течение 2 ч.

На рис. 1, а представлена зависимость содержания нанесенного $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ от времени пропитки. На основании представленных данных установлено, что 1 ч пропитки достаточно для достижения равновесия в данной системе.

Требуемое содержание $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ можно обеспечить использованием золь с различной концентрацией дисперсной фазы. На рис. 1, б приведена зависимость содержания $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ от концентрации золя (время достижения равновесия, в зависимости от концентрации золь, составляло от 1 до 1,5 ч). Здесь и далее содержание $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ оценивалось

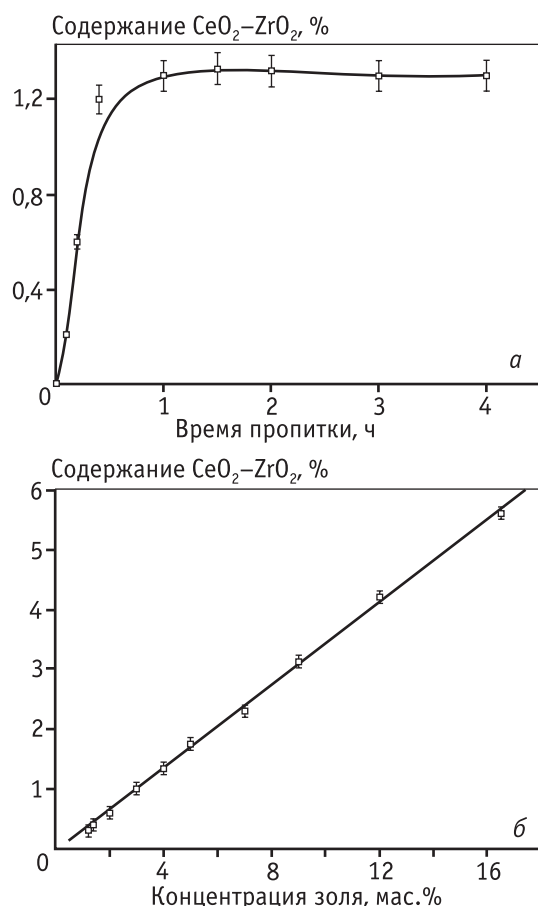


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ в катализаторе: а – от времени пропитки (концентрация золя $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$ составляла 4 мас.%); б – от концентрации золя ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$)

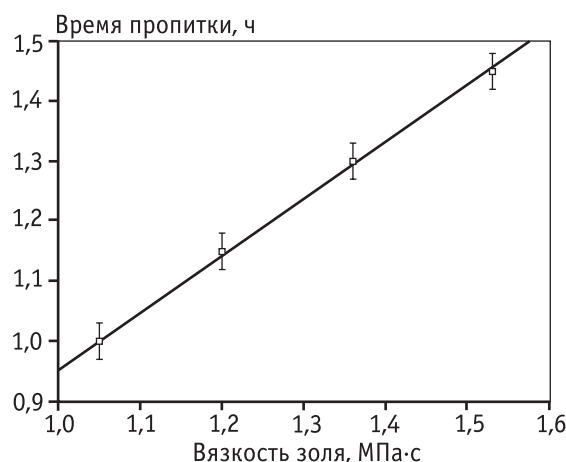


Рис. 2. Зависимость времени достижения равновесия от вязкости золь ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$)

термогравиметрическим методом, что соответствует содержанию оксидов после пропитки, сушки и прокаливанию образцов.

Из приведенных данных видно, что содержание нанесенного активного компонента в исследуемом диапазоне концентраций линейно зависит от концентрации золя, используемого для пропитки. Таким образом, можно создавать требуемое содержание катализатора, применяя только одну операцию пропитки, варьируя концентрацию используемого золя (не осуществляя многократно цикл пропитка–сушка–прокаливание), что существенно сокращает затраты на получение катализатора.

Необходимо отметить, что поскольку пропитка осуществляется в основном за счет капиллярных сил, то ее скорость в первую очередь определяется вязкостью золя, что подтверждают данные, приведенные на рис. 2. На этом рисунке показана зависимость времени пропитки от вязкости золь при изменении их концентрации от 6 до 12 мас.%. Измерения проведены при температуре 20 °С. Как видно из представленных данных, между количеством $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и вязкостью золя наблюдается линейная взаимосвязь, что хорошо согласуется с уравнением Уошборна [11], которое используется для расчетов времени заполнения пор катализаторов.

Основные характеристики нанесенных катализаторов

Идентификация фазового состава нанесенного компонента на поверхности Al_2O_3 затруднена из-за небольшого количества $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$. Поскольку из литературных данных известно, что $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и

Таблица 2

Основные характеристики нанесенных катализаторов

Катализатор	Содержание активной фазы, мас. %	Фазовый состав	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Удельная поверхность катализатора, $S_{уд\text{ кат}}$, м ² /г
Al ₂ O ₃ (носитель)	–	α-Al ₂ O ₃	1,0	–
CeO ₂ –ZrO ₂ (9/1)/Al ₂ O ₃	1,2	Кубический твердый раствор CeO ₂ –ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,9	158
CeO ₂ –ZrO ₂ (4/1)/Al ₂ O ₃	1,4	Кубический твердый раствор CeO ₂ –ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	2,1	150
CeO ₂ –ZrO ₂ (1/1)/Al ₂ O ₃	1,2	Кубический твердый раствор CeO ₂ –ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,8	150
CeO ₂ –ZrO ₂ (1/4)/Al ₂ O ₃	1,4	Тетрагональный твердый раствор CeO ₂ –ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	1,4	100

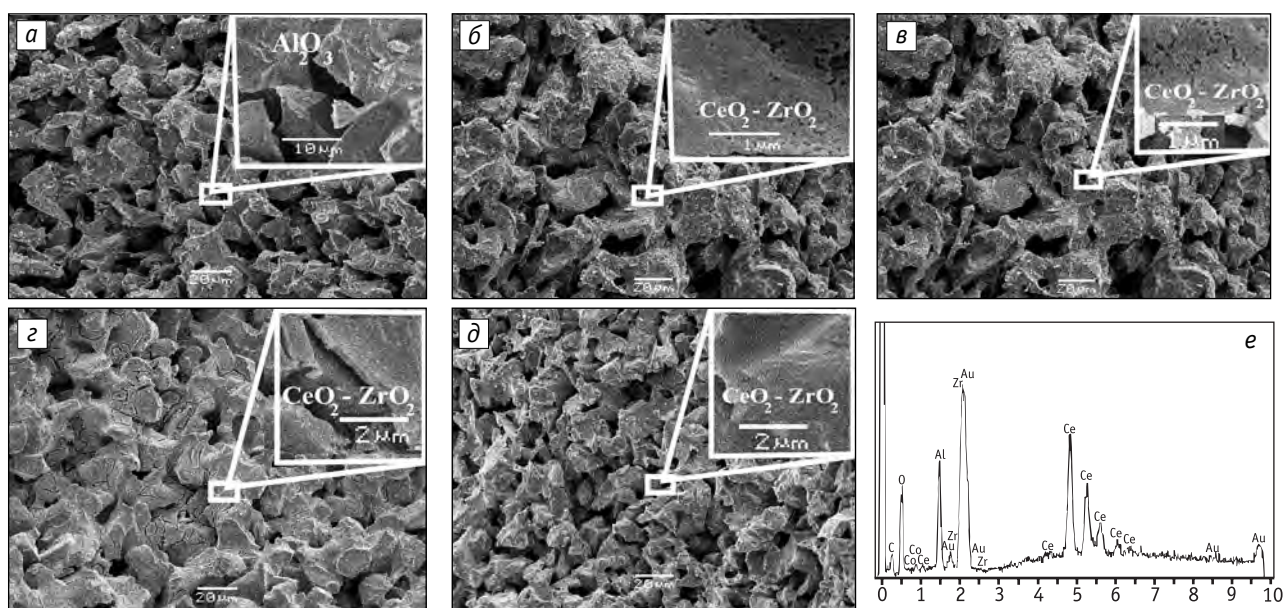


Рис. 3. Микрофотографии носителя (а) и нанесенных катализаторов с различным мольным соотношением CeO₂/ZrO₂: 9/1 (б), 4/1 (в), 1/1 (г), 1/4 (д) и результаты энергодисперсионного анализа (е)

Al₂O₃ не взаимодействуют при выбранном режиме термообработки (прокаливание в воздушной среде при температуре 600 °C) [12, 13], данные о фазовом составе смешанных оксидов CeO₂/ZrO₂ получали на основании анализа рентгенограмм ксерогелей, прокаленных в тех же условиях, что и нанесенные катализаторы. Удельную поверхность активной фазы ($S_{уд. \text{ кат}}$) рассчитывали из суммарной удельной поверхности нанесенного катализатора ($S_{уд}$), предполагая, что оксиды CeO₂–ZrO₂ равномерно распределены на поверхности носителя. Основные характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 2.

Микрофотографии полученных катализаторов приведены на рис. 3. Как видно из представленных

данных, поверхность носителя равномерно покрыта слоем нанесенного материала. Толщина покрытия составляет 1–2 мкм. Для оценки равномерности нанесенного материала на нескольких участках поверхности был проведен энергодисперсионный анализ, который позволяет получить информацию об элементном составе исследуемой поверхности. В качестве примера на рис. 3, е приведены результаты энергодисперсионного анализа образца CeO₂–ZrO₂(1/1)/Al₂O₃.

Из данных рис. 3, е следует, что в спектре имеют характерные линии, соответствующие элементам Ce, O, Zr, Al, C и Au (присутствие золота и углерода обусловлено тем, что все образцы исследовались

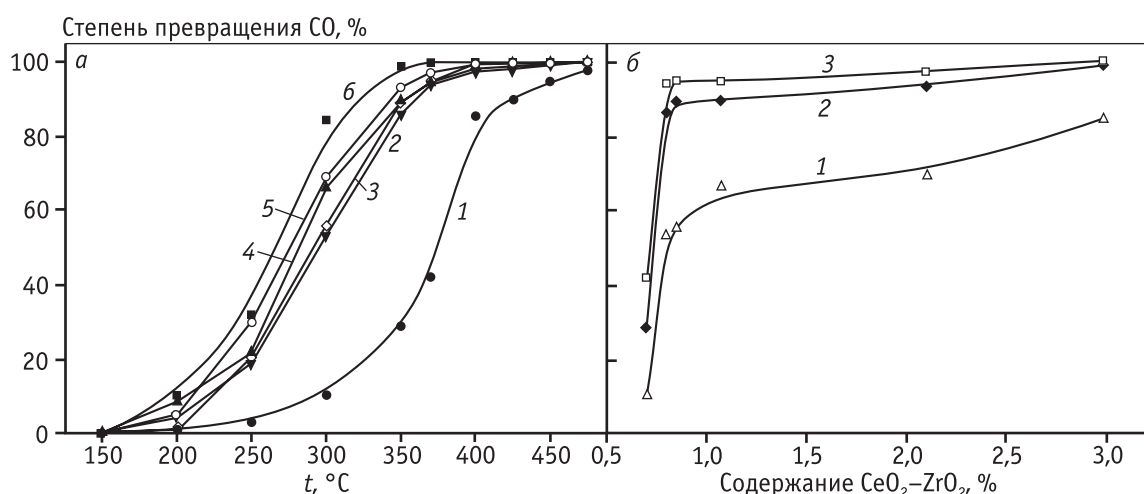


Рис. 4. Зависимость степени превращения СО от температуры (а) (содержание активного компонента, мас. %: 1 – 0,7; 2 – 0,8; 3 – 0,85; 4 – 1,1; 5 – 2,1; 6 – 3,0) и от содержания $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (б) (температура, °C: 1 – 300; 2 – 350; 3 – 370) на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

под напылением золотом и углеродом). Подобный анализ проводился на различных участках поверхности каждого образца и постоянство отношений интенсивности линий Ce , Zr и Al свидетельствовало о равномерности нанесения материала. Наличие в спектрах линий Al может быть обусловлено как небольшой толщиной нанесенного слоя катализатора, так и присутствием в нем небольших дефектов.

Активность нанесенных катализаторов на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Для определения необходимого количества $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, обеспечивающего высокую конверсию, проведено каталитическое окисление СО на образцах с различным содержанием катализатора на носителе. Полученные результаты представлены на рис. 4, а.

Как видно из приведенных зависимостей, окисление СО на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит в интервале температур 150–400 °C. Степень превращения СО возрастает при увеличении количества нанесенного активного компонента. При этом полная конверсия СО при температуре 400 °C достигается на катализаторах, содержащих более 0,8 мас. % $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (при прочих равных условиях).

По полученным данным была построена зависимость степени превращения СО от содержания активной фазы при нескольких постоянных температурах (рис. 4, б). Степень превращения СО возрастает при увеличении содержания активного компонента, а при содержании свыше 1 мас. % степень превращения изменяется незначительно. Анализ полученных

данных показал, что в исследуемом диапазоне температур целесообразно использовать катализаторы с содержанием $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ в пределах 1 мас. %.

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения СО от температуры на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разным молярным соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Как видно из представленных зависимостей, полное окисление СО наблюдается при температуре 400 °C на всех образцах катализатора. При более низких температурах активность полученных катализаторов в значительной мере зависит от состава. Наибольшей каталитической активностью обладает образец с соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 9/1$, для которого температура 50 %-ной конверсии СО

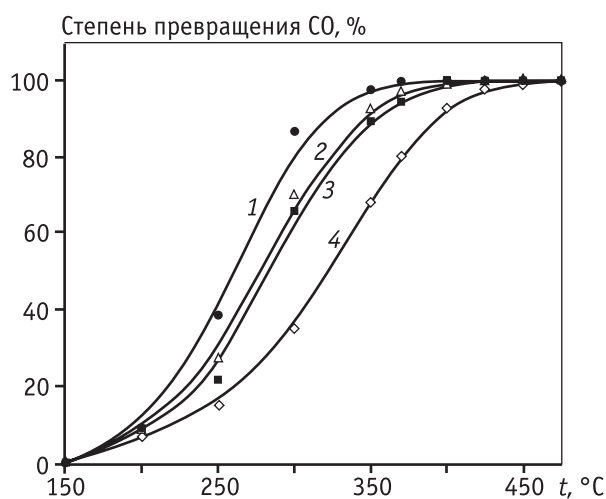


Рис. 5. Зависимость степени превращения СО от температуры на катализаторах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с молярным соотношением $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$: 1 – 9/1, 2 – 4/1, 3 – 1/1, 4 – 1/4

составляет 260 °С. С увеличением доли ZrO_2 активность снижается и на образце с $CeO_2/ZrO_2 = 1/4$ 50 %-ная конверсия достигается уже при температуре 320 °С. Вероятно, столь значительное уменьшение активности для катализатора с $CeO_2/ZrO_2 = 1/4$ связано с тем, что фазовый состав данного катализатора представлен твердым раствором тетрагональной модификации, активность которого, согласно литературным данным [14–17], значительно ниже активности образцов с кубической модификацией.

На основании полученных данных были рассчитаны константы скорости реакции. Их дальнейшая обработка в координатах уравнения Аррениуса (рис. 6) позволила оценить кажущуюся энергию активации, которая составила от 50 до 61 кДж/моль. Энергия активации для гомогенной реакции в газовой фазе между CO и O_2 составляет 500 кДж/моль, лимитирующей стадией в данном случае является диссоциация O_2 . При использовании катализатора диссоциация O_2 облегчается, и лимитирующей стадией становится реакция между O и CO. Энергия активации для этой стадии составляет менее 100 кДж/моль и, согласно литературным данным, определяется составом катализатора [18].

Пересчет полученных данных на удельную каталитическую активность не изменяет характер полученных зависимостей, — чем больше содержание CeO_2 , тем выше удельная каталитическая активность.

Следует отметить, что температурные интервалы полного окисления CO и характер полученных зависимостей хорошо согласуются с литературными данными о каталитических свойствах смешанных оксидов CeO_2-ZrO_2 [2, 19–24].

Активность нанесенных катализаторов CuO/CeO_2-ZrO_2

Из литературных данных известно [23], что оксидные системы $CuO-CeO_2-ZrO_2$ проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO на уровне Pt-катализаторов. При этом оптимальное содержание CuO/CeO_2 составляет 0,25 мас.%. Поэтому образцы, показавшие в настоящей работе наибольшую каталитическую активность (с мольным соотношением $CeO_2/ZrO_2 = 9/1$ и $4/1$), были использованы для последующего нанесения CuO .

Нанесение осуществлялось пропиткой с использованием золь оксида меди, полученных по методике [9]. После нанесения образцы сушили с последующим прокаливанием при температуре 600 °С.

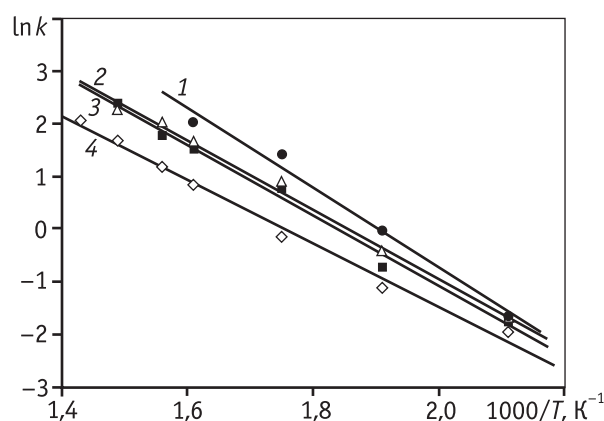


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости реакции окисления CO на катализаторах CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3 с мольным соотношением CeO_2/ZrO_2 : 1 – 9/1, 2 – 4/1, 3 – 1/1, 4 – 1/4

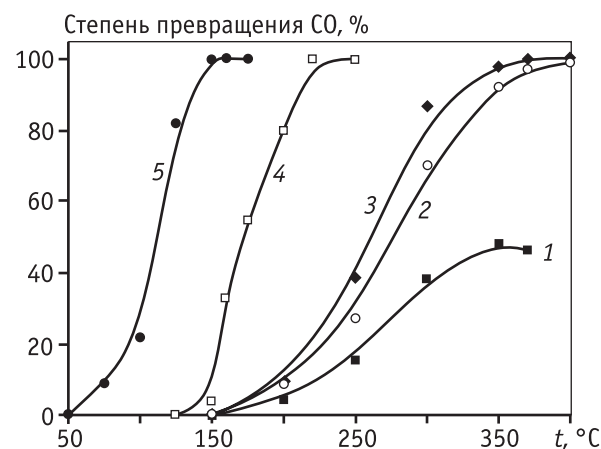


Рис. 7. Температурная зависимость степени превращения CO на катализаторах
1 – 0,25%CuO/ Al_2O_3 , 2 – 1% $CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$,
3 – 1% $CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$, 4 – 0,25% CuO/1% $CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$,
5 – 0,25% CuO/1% $CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$

Зависимости степени превращения CO от температуры на катализаторах $CuO-CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3$ представлены на рис. 7.

Из приведенных данных следует, что многокомпонентные оксидные катализаторы проявляют значительно большую каталитическую активность, чем индивидуальные оксиды CuO и CeO_2-ZrO_2 . Температура, при которой наблюдается полное окисление CO, для катализатора $CuO-CeO_2-ZrO_2(9/1)/Al_2O_3$ составляет 150 °С, а для образца $CuO-CeO_2-ZrO_2(4/1)/Al_2O_3$ – 200 °С. Согласно литературным данным [2, 23], подобный синергетический эффект обусловлен образованием пары Cu^{2+}/Cu^{+1} , что увеличивает каталитическую активность. В соответс-

твии с полученными данными, энергия активации для Cu-содержащих катализаторов составила 58–66 кДж/моль, что согласуется с литературными данными, полученными с использованием катализатора CuO/CeO₂ [25].

Выводы

Отработаны основные стадии золь-гель метода получения нанесенных катализаторов на основе CeO₂–ZrO₂. Приготовлены образцы катализаторов CeO₂–ZrO₂/Al₂O₃ и CuO/CeO₂–ZrO₂/Al₂O₃ различного состава. Изучены их морфология, текстура, фазовый состав и каталитические свойства в реакции окисления СО.

Показано, что полученные образцы проявляют каталитическую активность в реакции окисления СО в интервале температур 150–400 °С. В газовой смеси, содержащей 4,2 % СО и 9,6 % О₂, полное окисление СО наблюдается уже при содержании нанесенного активного компонента около 1 мас.%

Введение оксида меди в состав катализатора снижает температуру полного окисления на 200 °С. При этом активность нанесенных катализаторов CuO/CeO₂–ZrO₂/Al₂O₃ сопоставима с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Полное окисление СО на данных образцах происходит при 150–200 °С и содержании активных компонентов: CuO – 0,25 мас.%, CeO₂–ZrO₂ – 1 мас.%.

Результаты данной работы могут служить основой для технологии нанесенных катализаторов с использованием золь-гель оксидов различных металлов.

Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
2. Trovarelli A. // Catal. Review. 1996. Vol. 38. № 4. P. 439.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
4. Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Назаров В.В. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 9. С. 1468.
5. Крылова А.В., Михайличенко А.И. // Хим. технология. 2000. № 9. С. 2–16.
6. Wang J.A., Valenzuela M.A. Castillo S., Salmones J., Moran-Pineda M. // J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 2003. с. 26. P. 879–882.
7. Thammachart M., Meeyoo V., Riskomboon T., Osuwan S. // Cat. Today. 2001. Vol. 68. P. 53.
8. Roh Hyun-Seog, Potdar H.S., Jun Ki-Won, Sang Yun Han, Jae-Woo Kim // Catalysis Letters. 2004. Vol. 93, P. 203–207.
9. Яровая О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.
10. Гаврилова Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009.
11. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
12. Killbourn B.T. Cerium: a guide to its role in chemical technology. N.-Y.: Molycorp, 1992.
13. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kaspar J., Sergio V., Gubitossa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. Vol. 164. № 1. P. 173.
14. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. // Catal. Today 1999. Vol. 50. № 2. P. 353.
15. Rao G.R., Mishra B.G. // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. Vol. 2. P. 122.
16. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Marci G., Gialanella S., Deganello G. // J. Sol-gel Sci. and Tech. 2003. Vol. 28. P. 119.
17. Izu N., Kishimoto H., Omata T., Ono K., Otsuka-Yao-Matsuo S. // Sci. and Tech. of Adv. Mat. 2001. Vol. 2. P. 397.
18. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. М: Интеллект, 2010.
19. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. // J. Alloys and Compounds. 2001. Vol. 323–324. P. 584.
20. Deshmukh S.S., Zhang M., Kovalchuk V.I., d'Hri J.L. // App. Catal. B. 2003. Vol. 45. P. 135.
21. Iglesias Juez A., Martines Arias A., Fernandez Garcia M. // J. Catal. 2004. Vol. 221. P. 148.
22. Wang J.A., Chen L.F., Valenzuela M.A., Moutoya A., Salmones J., Pas Del Angel // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 230. P. 34.
23. Cao J.-L., Wang Y., Zhang T.-Y., Wu S.-H., Yuan Z.-Y. // Apl. Catal. B. 2008. Vol. 78. P. 120.
24. Moreno M., Bergamini L., Baronetti G.T., Laborde M.A., Marino F.J. // Int. J. of hydrogen energy. 2010. Vol. 25. P. 5918–5924.
25. Ильичев А.Н., Фирсова А.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 602–609.

541. 128 : 66097.3 : 66094.3

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

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

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

Введение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

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

Методика эксперимента

Приготовление образцов

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

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

Методы исследования

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

Для идентификаций отдельных фаз были использованы данные по оксиду алюминия:

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

по алюминату кальция:

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

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

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

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

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

Обсуждение результатов

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

Таблица 2

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

Образец	Фазовый состав, мас. %
ШН-2	α - Al_2O_3 – 40–50 % ϵ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40$ –50 % θ - Al_2O_3 не более 5–10 % γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ не более 1–3 %
ШН-2М	$\text{CA}_2 \sim 40$ % ϵ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 60$ % присутствие других фаз не обнаружено

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

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

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

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

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

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

Образец I – ШН-2;

Образец II – ШН-2 + 1 мас.% СаО;

Образец III – ШН-2 + (4–5) мас.% СаО;

Образец IV – ШН-2 + (7–8) мас.% СаО.

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

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

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

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

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

Таблица 3

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

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

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

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

Выводы

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

1000 °С в условиях выполненных экспериментов.

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

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

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

Таблица 4

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

Содержание СаО, мас. %	Размерные характеристики пор									Общий объем пор, см ³ /г
	<i>r</i> , до 100 Å			<i>r</i> , от 100 до 1000 Å			<i>r</i> , от 1000 до 10000 Å			
	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	<i>r</i> , Å	<i>V</i> , см ³ /г	%	
~ 1,0	30–100	0,016	3,6	190–200	0,070	15,52	3600	0,038	8,42	0,451
~ 2,0	–	–	–	300–480	0,050 0,048	11,79 11,32	3800	0,042	9,90	0,424
4,0–5,0	–	–	–	480–600	0,050 0,050	13,02 13,02	6000	0,042	10,42	0,384
7,0–8,0	–	–	–	900–1000	0,052	14,68	4500	0,028	7,90	0,350
Примечание. <i>V</i> – объем пор, <i>r</i> – радиус пор, % – доля пор радиуса <i>r</i> от общего объема пор.										

Таблица 5

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

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

Таблица 6

Характеристики гранулированных носителей на основе Al₂O₃ [10]

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

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

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

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

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

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

Таблица 7

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

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

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

Таблица 8

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

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

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

Заключение

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

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

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

Литература

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

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

УДК 620.95

ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ БИОЭНЕРГЕТИКИ

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

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск

³ Новосибирский государственный университет

Введение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

поглощением CO_2 , но и создает возможность более эффективно использовать доступные биоресурсы. При этом растительная биомасса является экологически более чистой, чем, например, уголь; так, при сжигании биомассы образуется менее 0,2 % диоксида серы и 3–5 % золы в сравнении с 2–3 и 10–15 %, соответственно, для угля [2].

В наши дни наиболее передовым и экологически оправданным является применение биомассы в производстве биотоплив. Так, в европейских странах доля использования биотоплив в качестве моторных в 2010 г. составила 5,75 %, а к 2020 г. планируется увеличить этот показатель до 10 % [3]. Несмотря на многообразие возможностей применения растительной биомассы в качестве сырья для химической промышленности, к настоящему времени не определена сельскохозяйственная культура, максимально удовлетворяющая требованиям к продуцируемой ею биомассе как источнику сырья для энергетики и химии. В связи с этим актуальны исследования по поиску оптимального источника растительной биомассы, характеризующегося одновременно высокой продуктивностью и доступностью, а также низкой ресурсо- и энергозатратностью при культивировании и переработке.

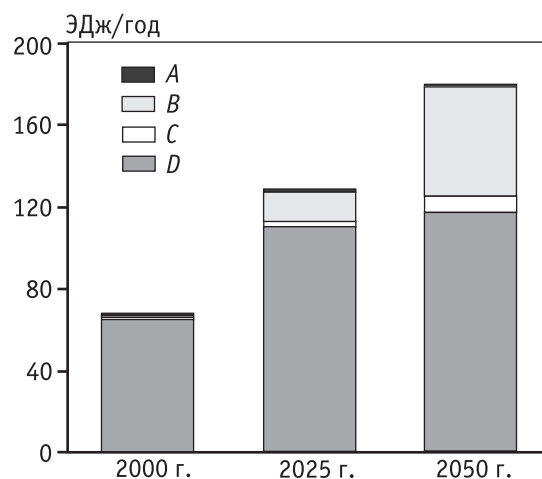
В настоящее время в мире производят много биотоплива только «первого» поколения, где в качестве сырья используют традиционные зерновые сельскохозяйственные культуры: сахарный тростник, сорго и т.п. (производство биоэтанола), а также масличные культуры типа сои, рапса, подсолнечника и т.п. (производство биодизельного топлива).

Биотопливо «второго» поколения, производимое из сырья непищевого назначения, такого, как отходы деревопереработки и сельского хозяйства, а также специально культивируемые «энергетические» культуры типа быстрорастущих древесных пород и трав (Мискантус) [4], является, несомненно, более перспективным ввиду значительных ресурсов, в том числе и в России. Однако необходимость предварительной обработки сырья и низкий выход целевого продукта приводит к тому, что сейчас существуют лишь единичные предприятия, производящие биотоплива второго поколения [5].

Биотоплива «третьего» поколения связывают с использованием биомассы микроводорослей, которая как энергетическое сырье по своим характеристикам превосходит другие сырьевые биоресурсы. Подтверждено, что выращивание микроводорослей является менее затратным, а их высокая продук-

тивность позволяет получить с единицы площади значительно больше запасенной химической энергии, нежели при культивировании традиционных наземных сельскохозяйственных культур. Так, например, при культивировании некоторых аквакультур водорослей с гектара можно получать около $98,4 \text{ м}^3$ высококачественного биотоплива в год [6], в то время как, например, из рапса при урожайности 16 ц/га в год можно получить лишь $0,68 \text{ м}^3$ биотоплива. Экономические расчеты показывают, что затраты на производство биомассы микроводорослей в объеме 100 т/год составляют около 3000 дол. в год, и при увеличении масштабов производства затраты снижаются. При культивировании может использоваться диоксид углерода, образующийся при сжигании теплоносителей, что также поможет существенно уменьшить расходы на производство [7].

Применение конкретного вида сырья для производства биотоплив в различных регионах непосредственно связано с особенностями климата и национальных природных биоресурсов. Так, например, для США традиционной культурой для производства биодизельного топлива является соя, в то время как в Юго-Восточной Азии издавна возделывают культуры типа масличной пальмы, масло которой также можно употреблять для производства биодизельного топлива. Использование аквакультур микроводорослей представляет интерес для большинства стран, обладающих значительными водными ресурсами, в том числе и для России. При



Прогноз общего потребления энергии транспортом, ЭДж/год (10^{18} Дж/год)

A – электротопливо; B – биотопливо; C – газообразные углеводородные топлива; D – моторные топлива, полученные из ископаемого сырья

этом для культивирования микроводорослей можно использовать водные ресурсы, непригодные для сельского хозяйства: морскую воду, воду с высокой соленостью, а также сточные воды промышленных предприятий и т.п.

По оценкам экспертов [8], к 2030 г. общее потребление первичных энергоресурсов в мире вырастет на 55 % по отношению к ныне существующему. Доминирование ископаемых топлив при этом будет сохраняться. Однако, по прогнозам [9], в секторе производства моторных топлив для транспорта доля биотоплив будет непрерывно возрастать, особенно биотоплив «второго» и «третьего» поколений (см. рисунок).

Микроводоросли — самые быстрорастущие и высокоэнергетические растения — могут стать основой для крупнотоннажного производства моторных биотоплив, тем самым создав базу для устойчивого развития энергетики будущего.

Уровень развития технологий производства биомассы из микроводорослей

Существующее биоразнообразие микроводорослей, а также широкий диапазон климатических условий обитания позволяет получить множество потенциальных источников высокоэнергетической биомассы, обладающих различным химическим составом и свойствами [10]. Основным преимуществом использования микроводорослей в качестве сырья для получения такой биомассы является высокая скорость их воспроизводства, способность накапливать значительное количество жиров и, при наличии благоприятных условий, расти в течение всего года. Обычно при оптимальном поступлении питательных веществ и наличии всех факторов роста (солнечный свет, вода, диоксид углерода и минеральные соли) масса микроводорослей за сутки способна удваиваться. При этом она может служить источником не только триацилглицеридов и углеводов, используемых в производстве биотоплив, но и множества других высокоценных веществ: пигментов, сахаров, витаминов, антибиотиков [11].

Основной проблемой на пути к широкомасштабному производству биомассы микроводорослей в качестве базового сырья для биоэнергетики является необходимость увеличения продуктивности отдельных культур в отношении накопления жиров и углеводов. Известно, что на продуктивность

влияют как условия культивирования, так и генотип самого штамма, причем процентное содержание жиров в биомассе может широко варьировать даже в пределах одного вида. Найдено, что максимальное количество липидов (до 85 %) в расчете на сухую массу содержится в некоторых зеленых водорослях, минимальное (около 2 %) — в синезеленых водорослях [12]. Однако далеко не все виды микроводорослей могут быть использованы в качестве сырья для производства биодизельного топлива. Выбор адекватной культуры зависит от интегрального химического состава ее биомассы и количественного содержания липидной фракции (жирных кислот и их производных) в сырье. Для оптимального производства энергетической биомассы требуется способность штамма к культивированию при высоких плотностях клеток и устойчивости к внешним воздействиям, таким, как pH среды, температура и соленость воды, содержание растворенного O₂ и CO₂, а также состав культивационной среды.

Культивирование микроводорослей для наработки биомассы можно проводить как в закрытых системах (фотобиореакторы), так и открытых бассейнах или прудах; возможны также гибридные системы, сочетающие оба упомянутых подхода. Выбор способа выращивания отдельных штаммов определяется объемом необходимых капитальных вложений на создание фотосистемы и операционными затратами на проведение процесса. В большинстве случаев затраты на конструирование закрытого фотобиореактора оказываются выше, чем на культивирование в прудах [13]. Как показывает практика, закрытые фотобиореакторы дороже и в эксплуатации, в них проблематично добиться соблюдения оптимальных параметров массопереноса суспензии микроводорослей [6]. С другой стороны, культивирование в открытых прудах, несмотря на незначительность операционных затрат, не обеспечивает высокую скорость воспроизводства биомассы. Кроме того, возможно загрязнение культуры чужеродным биологическим материалом (другие виды микроводорослей, грибы и бактерии), что сказывается на качестве получаемого сырья [14].

К настоящему времени накоплено много данных по содержанию триацилглицеридов в отдельных штаммах микроводорослей. Наиболее высоким содержанием липидов по отношению к сухой массе характеризуются следующие виды: *Chlorella sp.* (28—32 %), *Neochloris oleoabundans* (35—54 %), *Nannochloropsis sp.* (31—68 %), *Botryococcus braunii* (25—85 %), *Dunaliella*

tertiolecta (36—42 %), *Scenedesmus* TR-84 (45 %) [15—19]. Из них для производства биомассы в промышленном масштабе были испытаны лишь отдельные штаммы родов *Chlorella*, *Scenedesmus* и *Dunaliella*, что обусловлено высокой скоростью их роста и устойчивостью к внешним воздействиям [14]. В качестве особо перспективного для массового культивирования штамма микроводорослей с высоким содержанием липидов в настоящее время рассматривают вид *Botryococcus braunii*, который характеризуется высоким, вплоть до 85 % от сухой массы, содержанием липидов, а также их составом, включающим тритерпеновые углеводороды C_{33} — C_{37} , так называемые ботриококцины, которые по размерам углеводородных хвостов наиболее близки к углеводородам типичных легких нефтей [16]. В России в Институте катализа СО РАН успешно освоено культивирование штамма микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в панельном фотобиореакторе объемом 110 л, причем оптимизация условий позволила получать до 33 мг/л сухой биомассы в сутки (неопубликованные данные).

Современные методы генетической инженерии дают возможность модифицировать метаболизм клетки, повышая накопление липидов и улучшая таким образом продуктивность и технологические свойства штаммов микроводорослей, используемых для производства высокоэнергетической биомассы [20, 21]. Известно, что нефтяная компания «Еххон Mobil» (США) объединила свои усилия с биотехнологической компанией «Synthetic Genomics» (США) для скрининга и создания новых высокопродуктивных штаммов микроводорослей [22]. Основным вопросом, решение которого позволяет создавать высокопродуктивные культуры, является исследование особенностей внутриклеточной регуляции накопления липидов при попадании культуры в стрессовые условия [23] и выявление факторов, влияющих на внутриклеточную регуляцию. Так, во множестве исследований показано, что микроводоросли увеличивают накопление липидов при снижении концентрации азотистых соединений в среде для культивирования. Напротив, дефицит фосфатов в среде увеличивает содержание углеводов в клетках, а также некоторых вторичных метаболитов [24].

Большой интерес представляет возможность применения микроводорослей для утилизации CO_2 , прежде всего из дымовых и отработанных газов ТЭЦ [25—28]. В этой связи особое значение приобретает создание штаммов микроводорослей, обладающих

повышенной способностью к ассимиляции CO_2 [29]. Кроме того, необходим поиск штаммов, обладающих устойчивостью к оксидам серы и азота, содержащимся в дымовых газах [30], а также создание новых катализаторов и каталитических процессов, позволяющих значительно снижать содержание этих и иных вредных примесей в дымовых газах [20].

Несмотря на успехи в культивировании отдельных видов микроводорослей, коммерчески успешных промышленных методов экстракции липидов из их биомассы до сих пор нет. В основном используют экстракцию липидов с применением органических растворителей, что сопряжено с большими затратами на их последующую очистку и отгонку. Для этого при работах в лабораторном масштабе обычно используют высушенную биомассу микроводорослей [31]. Процедура экстракции липидов включает предварительную диспергацию биомассы ультразвуком или механическое измельчение с последующей экстракцией растворителем [32]. Применяют также экстракцию суперкритическими средами [17, 33] и специфичными растворителями, позволяющими экстрагировать определенные фракции липидов [34]. Основной проблемой при экстракции липидов из биомассы является наличие остаточной воды, которая препятствует полному разделению фаз и снижает эффективность процесса. В связи с этим большое значение приобретают технологии, обеспечивающие извлечение липидов и не требующие предварительной сушки биомассы. Разработка таких технологий начата в Мичиганском университете (США) и предполагает гидротермальную обработку водной суспензии микроводорослей в автоклаве при температуре 300 °С. В результате образуется субстанция «бионефть», по своему составу и свойствам напоминающая ископаемую нефть, но содержащая большое количество кислорода. Далее предполагается каталитическое «облагораживание» полученной «бионефти», что позволит не только снизить содержание кислорода, азота и серы в ней, но и включить в процесс получения биотоплива, помимо липидов, иные компоненты биомассы — белки и углеводы, деградация которых повышает выход биотоплива.

Проблемы каталитической переработки биомассы микроводорослей

Современные каталитические методы открывают широкие возможности для переработки биомассы микроводорослей в различные продукты. В данный

период времени культивирование микроводорослей ориентировано в первую очередь на получение биотоплив «третьего» поколения. Также значительный интерес представляет производство и переработка сопутствующих ценных химических продуктов, получаемых из исходной биомассы микроводорослей, в том числе кислот, альдегидов, жирных кислот.

Газификация. Уже апробированным способом первичной переработки биомассы водорослей является газификация, позволяющая при температурах 600—700 °С получать генераторный газ (синтез-газ), состоящий из CO, H₂, CO₂, CH₄, а также углеводородов C₂—C₃ [35]. Одно из направлений использования генераторного газа — потребности малой теплоэлектроэнергетики. Так, например, компания «Solena» (США) совместно с компанией «BioFuel Systems» (Испания) ставят на коммерческую основу технологию закрытого (безотходного) цикла производства биомассы, сопряженного с производством биотоплив и тепловой энергии [17, 18]. Процесс когенерации теплоты и электроэнергии из генераторного газа требует предварительной его очистки от смол, образования которых можно избежать, используя катализаторы парового риформинга [36, 37]. Тем не менее, получение синтез-газа из микроводорослей, в особенности с высоким содержанием липидов, представляется не вполне целесообразным, так как для этих целей можно использовать более доступное и дешевое растительное сырье — лигноцеллюлозу древесины и отходы растениеводства.

Пиролиз. Другим простым методом первичной переработки биомассы является термический крекинг (пиролиз) сырья, протекающий при температурах 400—500 °С в отсутствие кислорода [38, 39]. Жидкие продукты такого пиролиза напоминают очень вязкий деготь и традиционно называются «бионефть». «Бионефть» — это сложная кислая смесь кислородсодержащих соединений, которую можно использовать в качестве компонента моторных топлив только после ее переработки, чтобы удалить кислород. Для этого применяют различные процессы каталитической деоксигенации, включающие, в том числе, процессы гидрирования и гидрокрекинга.

Для получения высоких выходов жидкой бионефти используют технологию импульсного пиролиза, при котором измельченную биомассу быстро (в доли секунды) нагревают до 400—500 °С, а полученные при этом продукты пиролиза столь же быстро охлаждают («закаливают»). Импульсность процесса

предотвращает деструкцию биомассы в легкие газообразные продукты, вследствие чего выход жидкой бионефти может достигать 70—80 % [40]. Микроводоросли малы по размеру, поэтому не требуют дополнительного измельчения. Однако для эффективного импульсного пиролиза биомасса микроводорослей должна содержать минимальное количество влаги, что значительно повышает стоимость технологии [41]. Импульсный пиролиз микроводорослей является альтернативой их гидротермальной обработке в автоклаве и экстракции. Упомянутые способы переработки биомассы микроводорослей находятся на стадии разработки, поэтому преждевременно делать вывод о том, какой из подходов окажется оптимальным и целесообразным по технико-экономическим параметрам. В любом случае экстракция, гидротермальная обработка и импульсный пиролиз являются стадиями предварительной переработки биомассы микроводорослей.

Переэтерификация. Для получения товарных компонентов моторных топлив на настоящий момент разрабатывают процесс переэтерификации липидных компонентов метиловым спиртом для получения биодизельного топлива (метиловые эфиры длинноцепочечных карбоновых кислот), близкого по составу получаемому из растительных масел. Традиционными катализаторами переэтерификации, используемыми в производстве биодизельных топлив, являются гомогенные основания КОН, NaOH, NaOCH₃, KOCH₃ [42—45]. В присутствии гомогенных катализаторов реакция переэтерификации происходит в мягких условиях (65 °С и 0,1 МПа) и с большой скоростью [45, 46]. Однако при этом необходима дополнительная стадия нейтрализации и выделения катализатора из продуктов. В результате образуется много сточных вод, требуется значительное время для разделения фаз [47]. Кроме того, применение гомогенных щелочных катализаторов накладывает строгие ограничения на содержание воды и свободных жирных кислот в перерабатываемом сырье. При высоком содержании свободных жирных кислот происходит дезактивация катализатора через образование мыла. Добавление избытка катализатора вызывает образование эмульсий, которые увеличивают вязкость до консистенции геля, создавая проблему отделения глицерина от метиловых эфиров. В частности, в кондиционном биодизельном топливе общая концентрация свободных жирных кислот должна быть не выше 0,5 мас.%, а общее содержание воды — не выше 0,1—0,3 мас.%.

Наличие воды в сырье способствует гидролизу эфиров, образованию свободных жирных кислот и, как следствие, мыла [42]. Учитывая, что липидная фракция микроводорослей содержит гораздо большие количества воды и свободных жирных кислот, чем растительные масла, гомогенная щелочная переэтерификация липидов микроводорослей, по-видимому, не является перспективным способом получения биотоплива.

Для переэтерификации, катализируемой гомогенными кислотами, в основном используют серную кислоту. Найдено, что относительно высокие температуры и концентрации кислот увеличивают скорость переэтерификации [48], но иногда приводят к частичному окислению и, как следствие, снижению выхода продуктов [49]. Повысить выход продуктов переэтерификации можно при проведении реакции непосредственно с высушенными микроводорослями, а не их липидной фракцией. К тому же при кислотной переэтерификации липидной фракции микроводорослей качество биодизельного топлива оказывается ниже (содержание метиловых эфиров 91–98 %), чем в одностадийном процессе переработки растительных масел (> 99 %) [50].

Наиболее рациональным способом решения проблем, возникающих при переэтерификации в присутствии гомогенных катализаторов, является использование гетерогенных катализаторов, которые не требуют нейтрализации продуктов переэтерификации: биодизельных компонент, глицерина и др., допускают регенерацию и позволяют реализовать процесс получения биодизеля в проточном режиме [51]. Кроме того, в присутствии гетерогенных катализаторов не образуются мыла, что снимает ограничения по содержанию свободных жирных кислот в перерабатываемом сырье [52].

Помимо традиционного гетерогенного катализа в последнее время большое внимание уделяется ферментативной переэтерификации с применением ферментов (липазы), иммобилизованных на различных носителях и избирательно расщепляющих сложноэфирные связи жиров [53, 54]. Достоинствами данного подхода являются его экологическая чистота и низкая энергозатратность. Однако высокая стоимость получения ферментов, их нестабильность при повышенных температурах, дезактивация в присутствии примесей и взаимодействии с продуктами реакции, а также низкие скорости превращения не позволяют пока считать данный подход экономически оправданным. Основными задачами исследо-

ваний в данном направлении являются увеличение стабильности ферментов и создание эффективных продуцентов для снижения их стоимости.

Гидрокрекинг. Каталитический гидрокрекинг, традиционно применяемый для «облагораживания» высококипящих фракций нефти, также может применяться для переработки липидной фракции микроводорослей [55]. Липидная фракция микроводорослей по составу органических компонентов отличается от нефтяных фракций. Например, в составе микроводоросли *Botryococcus braunii* содержатся тритерпеновые углеводороды C_{30} – C_{37} , метилированные сквалены C_{31} – C_{34} , а также различные кислородсодержащие соединения [17]. Потому для гидрокрекинга липидных фракций необходима разработка новых катализаторов гидрокрекинга, отличных от применяемых в нефтепереработке.

Критическим моментом для создания процесса гидрокрекинга липидов микроводорослей является разработка новых эффективных гетерогенных катализаторов, стабильных при высоком содержании воды и фосфатов при повышенных температурах и давлениях. Понизить содержание воды и фосфатов в сырье для гидрокрекинга возможно за счет недавно предложенного способа предварительной обработки микроводорослей (нагревание их водной суспензии в автоклаве), в котором создаются субкритические для воды условия (гидротермальное ожигение). В отличие от других способов получения топлив из микроводорослей, гидротермальное ожигение не требует предварительной сушки и экстракции липидов. К тому же данный способ позволяет перерабатывать микроводоросли даже с низким содержанием липидов. Все это помогает устранить основные факторы, препятствующие распространению технологии переработки микроводорослей в жидкие топлива.

Особенности состава биомассы микроводорослей позволяют при гидротермальной обработке обеспечить более полную деструкцию, чем в случае лигноцеллюлозы древесины или травянистых культур. Повысить качество получаемой бионефти на этапе гидротермального ожигения может использование катализаторов крекинга и/или этерификации. В последнем случае процесс должен идти в присутствии метанола или этанола. При этом появляется возможность объединить процесс деструкции (гидролиз, крекинг, влажный пиролиз) органических компонент микроводорослей и этерификации карбоксильных, глицеридных гидроксильных групп с

Продукты переэтерификации липидов микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 метанолом

Эфир	Молекулярная масса	Формула	Средняя мольная доля в смеси эфиров, %
Метилвый эфир тетрадекановой кислоты	242	$C_{14}H_{27}O_2CH_3$	1
Метилвый эфир гексадекадиеновой кислоты	266	$C_{16}H_{27}O_2CH_3$	13,9
Метилвый эфир гексадекатриеновой кислоты	264	$C_{16}H_{25}O_2CH_3$	8,6
Метилвый эфир гексадекановой кислоты	270	$C_{16}H_{31}O_2CH_3$	23,7
Метилвый эфир <i>изо</i> -гептадекановой кислоты	284	$C_{17}H_{33}O_2CH_3$	5,2
Метилвый эфир октадекадиеновой кислоты	294	$C_{18}H_{31}O_2CH_3$	27,1
Метилвый эфир октадекатриеновой кислоты	292	$C_{18}H_{29}O_2CH_3$	12,7
Метилвый эфир октадекановой кислоты	298	$C_{18}H_{35}O_2CH_3$	1,2
Метилвый эфир <i>изо</i> -нанодекадиеновой кислоты	308	$C_{19}H_{33}O_2CH_3$	4,6
Метилвый эфир <i>изо</i> -нанодекатриеновой кислоты	306	$C_{19}H_{29}O_2CH_3$	2

получением соответствующих эфиров. Кроме того, при этом возможно удаление соединений фосфора, азота и серы, а также увеличение теплосоздающей способности получаемых топлив и облегчение их дальнейшей переработки, например методом каталитической деоксигенации с использованием новых типов катализаторов [57—62].

В Институте катализа СО РАН апробирована возможность переэтерификации липидной фракции микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в присутствии как гомогенного, так и гетерогенного катализаторов [63].

Гомогенную переэтерификацию липидов микроводоросли проводили метанолом в присутствии кислотного катализатора H_2SO_4 при 75 °С и нормальном давлении. После реакции для лучшего разделения органической и водной фаз добавляли избыток гексана. Для сравнения этот же процесс проводили в присутствии гетерогенного основного катализатора (гексаалюминат бария — $BaAl_{12}O_{19}$) в автоклаве при более жестких условиях — 200 °С и давлении метанола 4,0 МПа. Состав продуктов в обоих случаях оказался одинаковым — метилвые эфиры жирных карбоновых кислот, являющиеся компонентами биодизельного топлива; при этом наибольшая доля приходится на метилвый эфир октадекадиеновой кислоты и метилвый эфир гексадекановой кислоты. Состав продуктов переэтерификации липидов микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 приведен в таблице.

Кроме того, проведены предварительные эксперименты по каталитическому гидрокрекингу липидной фракции микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в автоклаве при 250 °С и давлении водорода 8,0 МПа в присутствии гетерогенного катализатора на основе никеля. В результате получены нормальные алканы ряда C_{14} — C_{18} , которые являются целевыми продуктами гидрирования и декарбоксилирования соответствующих ненасыщенных жирных кислот липидной составляющей *Botryococcus braunii* UTEX 2441.

Заключение

Изменение структуры потребления первичных энергоносителей показывает неуклонный, хотя и ограниченный рост использования возобновляемых ресурсов энергетического сырья в виде растительной биомассы. Микроводоросли являются одним из самых эффективных природных преобразователей солнечной энергии в энергию химических соединений, что позволяет им занять лидирующее место в биоэнергетике. В целом разработка процессов и технологий культивирования и каталитической переработки микроводорослей находится пока на начальной стадии. В переработке биомассы микроводорослей, в основном, опробуются подходы, которые применяют для переработки в биотопливо других видов сырья растительного происхождения — древесины, масличных и зерновых куль-

тур. Тем не менее, анализ доступных литературных данных позволяет надеяться, что уже в ближайшее время будут найдены эффективные способы выращивания и квалифицированной переработки биомассы микроводорослей. Эти способы, безусловно, будут иметь свои особенности, но преобладающими станут каталитические методы переработки. Относительно получения биомассы микроводорослей с высоким содержанием липидов актуально создание новых высокопродуктивных штаммов методами генетической инженерии. Разработка экономически оправданного получения биотоплив обуславливает необходимость использования эффективных процессов извлечения липидов из биомассы микроводорослей, в том числе с применением гидротермальной обработки сырья.

Предварительные результаты апробации каталитических подходов переработки липидов микроводорослей показали, что для повышения эффективности переработки в целом необходимо использовать как минимум 2 стадии переработки липидов: переэтерификация метанолом с получением соответствующих эфиров. Для получения более чистых целевых продуктов рекомендуется проводить процесс на гетерогенных катализаторах при повышенных температурах и давлениях. Полученные эфиры могут использоваться как компоненты моторных топлив, а также далее перерабатываться в более качественные их компоненты — углеводороды, не содержащие кислородные группы. На данной стадии рекомендуется проводить гидрокрекинг в присутствии гетерогенных катализаторов несulfидной природы, чтобы предотвратить загрязнение продуктов соединениями серы. Кроме того, для получения углеводородов с повышенными эксплуатационными свойствами (низкая температура застывания и др.) получаемые углеводороды необходимо подвергать изомеризации.

Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг. № 1» и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.».

Литература

1. *Klass L.* Organic Commodity Chemicals from Biomass. Biomass for Renewable Energy // *Fuels and Chemicals*. 1998. P. 495—546.
2. *Рустамов Н. А., Зайцев С. И., Чернова Н. И.* Биомасса — источник энергии // *Энергия*. 2005. № 6. С. 20—28.
3. Directive 2009/28/ec of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC // *Official Journal of the European Union*. 2009. P. 16—62.
4. *Pahl G.* Biodiesel. Growing a New Energy Economy. — V.: Chelsea Green Publishing, 2010.
5. *Бакланова Ю. О.* Развитие промышленного производства биоэтанола в России как одно из приоритетных направлений развития альтернативной энергетики // *Региональная экономика и управление: электр. науч. журн.* 2007. № 4 (12).
6. *Chisti Y.* Biodiesel from microalgae // *Biotechnology Advances*. 2007. Vol. 25. P. 294—306.
7. *Chisti Y.* Biodiesel from microalgae beats bioethanol // *Trends Biotechnol.* 2008. Vol. 3. P. 126—131.
8. *World energy outlook.* / *Iea Publications.* — The Paris: Stedim media, 2007.
9. *Shell energy scenarios to 2050* / *VMS the Hague: Shell international BV*, 2008.
10. *Gouveia L., Oliveira A. C.* Microalgae as a raw material for biofuels production // *J. Ind Microbiol. Biotechnol.* 2009. Vol. 36(2). P. 269—274.
11. *Cohen Z.* Production of Polyunsaturated Fatty Acids by the Microalga *Porphyridium cruentum* // *Production of Chemicals by Microalgae* / Ed. Cohen Z. London: Taylor and Francis, 1999. P. 1—24.
12. *McDermid K. J., Stuercke B.* Nutritional composition of edible Hawaiian seaweeds // *J. Appl. Phycol.* 2003. Vol. 15. P. 513—524.
13. *Zijffers J.-W. F., Salim S., Janssen M., Tramper J., Wijffels R. H.* Capturing sunlight into a photobioreactor: Ray tracing simulations of the propagation of light from capture to distribution into the reactor // *Chemical Engineering Journal*. 2008. Vol. 145. P. 316—327.
14. *Becker, E. W.* Microalgae: Biotechnology and microbiology. — USA: Cambridge University Press, 1994.
15. A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae // the National Renewable Energy Laboratory; Benemann, J., Sheehan, J., P. Roessler, T., Dunahay. — USA, CO, Golden, 1998.
16. *Metzger P., Largeau C.* Botryococcus braunii: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005. Vol. 66. P. 486—496.
17. *Gouveia L., Marques A. E., da Silva T. L., Reis A.* Neochloris oleabundans UTEX #1185: a suitable renewable lipid source for biofuel production // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2009. Vol. 36(6). P. 821—6.
18. *Matsunaga T., Matsumoto M., Maeda Y., Sugiyama H., Sato R., Tanaka T.* Characterization of marine microalga,

- Scenedesmus sp. strain JPCC GA0024 toward biofuel production // *Biotechnol Lett.* 2009. Vol. 31(9). P. 1367—1372.
19. Manda, S., Mallick N. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 84(2). P. 281—291.
 20. Radakovits R., Jinkerson R.E., Darzins A., Posewitz M.C. Genetic Engineering of Algae for Enhanced Biofuel Production *Eukaryot Cell.* 2010. Vol. 9(4). P. 486—501.
 21. Greenwell H.C., Laurens L.M., Shields R.J., Lovitt R.W., Flynn K.J. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges // *J. R. Soc. Interface.* 2010. Vol. 7(46). P. 703—726.
 22. Service R.F. Biofuels: ExxonMobil fuels Venter's efforts to run vehicles on algae-based oil // *Science.* Vol. 325. № 5939. P. 379.
 23. Hu Q., Sommerfeld M., Jarvis E., Ghirdian M., Posewitz M., Seilbert M., Darzins A. Microalgal, Triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances // *The Plant Journal.* 2008. Vol. 54. P. 621—639.
 24. Richmond A. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. V.: Blackwell Science. 2003.
 25. Rosenberg J.N., Oyler A.G., Wilkinson L., Betenbaugh M.J. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution // *Current Opinion in Biotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 430—436.
 26. Douskova I., Doucha J., Livansky K., Machat J., Novak P., Umysova D., Zachleder V., Vitova M. Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs // *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 2009. Vol. 82(1). P. 179—185.
 27. Ono E., Cuello J.L. Feasibility Assessment of Microalgal Carbon Dioxide Sequestration. Technology with Photobioreactor and Solar Collector. // *Journal of Biosystems Engineering.* 2006. Vol. 95(4). P. 597—606.
 28. Hsueh H.T., Chu H., Yu S.T. A batch study on the bio-fixation of carbon dioxide in the absorbed solution from a chemical wet scrubber by hot spring and marine algae // *Chemosphere.* 2007. Vol. 66. P. 878—886.
 29. Ota M., Kato Y., Watanabe H., Watanabe M., Sato Y., Smith R.L., Inomata J.H. Fatty acid production from a highly CO₂ tolerant alga, *Chlorococcum littorale*, in the presence of inorganic carbon and nitrate // *Bioresour Technol.* 2009. Vol. 100(21). P. 5237—42.
 30. Lee J.-S., Kim D.-K., Lee J.-P., Park S.-C., Koh J.-H., Cho H.-S., Kim S.-W. Effects of SO₂ and NO on growth of *Chlorella* sp. KR-1 // *Bioresource Technology.* 2002. Vol. 82. P. 1—4.
 31. Lee J.-Y., Yoo C., Jun S.-Y., Ahn C.-Y., Oh H.-M. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae // *Bioresource Technology.* 2010. V. 101. I. 1. P. S75—S77.
 32. Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S. Mechanistic Assessment of Microalgal Lipid Extraction // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 2010. Vol. 49 I. 6. P. 2979—2985.
 33. Mendes F.N.P., Silveira E.R. Fatty acids, sesqui- and diterpenoids from seeds of *Dipteryx lacunifera* *Phytochemistry.* 1994. Vol. 35. I. 6. P. 1499—1503.
 34. Samorm C., Torri C., Samorm G., Fabbri D., Galletti P., Guerrini F., Pistocchi R., Tagliavini E. Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents // *Bioresource Technology.* 2010. Vol. 101(9). P. 3274—3279.
 35. Stucki S., Vogel F., Ludwig C., Haidu A. G., Brandenberger M. Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture // *Energy Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P.535—541.
 36. Hallgren A. Theoretical and Engineering Aspects of the Gasification of Biomass. Ph.D. Thesis, / A. Hallgren. Lund University. — Lund, Sweden, 1996.
 37. Koningen J., Sjustrum K. Sulfur-Deactivated Steam Reforming of Gasified Biomass // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37(2). P. 341—346.
 38. Tran N.H., Bartletta J.R., Kannangara G.S.K., Milev A.S., Volk H., Wilson M.A. Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae // *Fuel.* 2009. Vol. 89. I. 2. P. 265—274.
 39. Maher K.D., Bressler D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Bioresource Technology.* 2007. Vol. 98. 2351—2368.
 40. Qi Z., Jie C., Tiejun W., Ying X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management.* 2007. Vol. 48. P. 87—92.
 41. Marcilla A., Gyme-Siurana A., Gomis C., Ch6pul E., Catal6 M., Vald6s F.J. Characterization of microalgal species through TGA/FTIR analysis: Application to nanochloropsis sp. // *Thermochimica Acta.* 2009. Vol. 484. P. 41—47.
 42. Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis // *Jr. Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 5353—5363.
 43. Pinto A. C., Guarieiro L.L.N., Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., de P. Pereira P. A., de Andrade J.B. Biodiesel: an overview // *J. Braz. Chem. Soc.* 2005. Vol. 16. P. 1313—1330.
 44. Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N.J. Density of Palm Oil-Based Methyl Ester // *Chem. Eng. Data.* 2008 Vol. 53. P. 877—880.
 45. Serio M., Tesser R.L., Pengmei Santacesaria E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production // *Energy & Fuels.* 2008. Vol. 22. P. 207—217.

46. Ma F., Clements L.D., Hanna M.A. Biodiesel Fuel from Animal Fat // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. P. 3768—3771.
47. Yan S., Kim M., Mohan S., Salley S., Simon Ng, K. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 373. P. 104—111.
48. Miao X. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil // *Bioresource Technology*. 2006. Vol. 97 P. 841—846.
49. Demirbas A. Production of biofuels from microalgae and microalgae // *Energy Educat Sci Technol*. 2007. Vol. 18. P. 59—65.
50. Vicente G. Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus // *Biochemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 48. P. 22—27.
51. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts // *Bioresour. Technol.* 1999. Vol. 70. P. 249—253.
52. Vicente G., Martinez M., Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems // *Bioresour Technol.* 2004. Vol. 92. P. 297—305.
53. Jaeger K.-E., Eggert T. Lipases for biotechnology // *Current Opinion in Biotechnology*. 2002. Vol. 13. I. 4. P. 390—397.
54. Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. I. 10. P. 3975—3981.
55. Hillen L.W., Pollard G., Wake L., White N. Hydrocracking of the oils of *Botryococcus braunii* to transport fuels // *Bio-technol. Bioeng.* 1982. Vol. 24. P. 193—205.
56. Duan P., Savage P.E. Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50 I. 1. P. 2109—2136.
57. Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Гидродеоксигенация гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2010. № 5. С. 45—52.
58. Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А. Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 5. С. 728—734.
59. Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива // *Химия и технология топлив и масел*. 2010. Т. 1. С. 3—7.
60. Дундич В.О., Яковлев В.А. Гидродеоксигенация биодизеля в присутствии катализаторов на основе благородных металлов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 17. (2009). 527—532.
61. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dundich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // *Catalysis Today*. 144. (2009). 362—366.
62. Яковлев В.А., Лебедев М.Ю., Ермаков Д.Ю., Хромова С.А., Новопашина В.М., Кириллов В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г. Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ гидродеоксигенации жирных кислот, их эфиров и триглицеридов. Патент РФ 2 356 629 от 27.05.2009, пр. 22.08.2007.
63. Иванова А.С., Бухтиярова М.В., Карасюк Н.В., Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Яковлев В.А. Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ получения биотоплива. Патент РФ 2 366 503 от 10.09.2009, пр. 14.04.2008.

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЗЕРНА И «ЗЕЛеной» ХИМИИ «ГРЭЙНТЕК-2011»

16–17 ноября 2011 г. в Москве прошла специализированная конференция по глубокой переработке зерна и «зеленой» химии «Грэйнтек-2011». В работе конференции приняли участие компании и научные институты из России, Дании, Германии, Австрии, Франции, Финляндии, США и Канады. Конференция, получила поддержку со стороны технологических платформ «Биотех-2030» и «Биоэнергетика», собрала более 200 участников.

Выступая в день открытия, А. Аблаев, президент Российской биотопливной ассоциации, отметил, что в нашей стране произошли положительные изменения в области развития промышленной биотехнологии и намечены шаги по ускорению разработки специальной программы развития биотехнологий на уровне Правительства РФ. По мнению А. Аблаева, для развития отрасли «зеленой» химии в России нужно создавать рынок, участвовать в формировании спроса на продукты глубокой переработки зерна.

Профессор А. Яненко, заместитель директора по научной работе ФГУП «ГосНИИгенетика», представил доклад о достижениях мировой промышленной биотехнологии в области «зеленой» химии, а Ю. Шушкевич, руководитель проекта в сфере биотехнологий холдинга «Базовый элемент», рассказал о сельском хозяйстве, промышленной биотехнологии и биопродуктах с точки зрения футуролога.

На конференции были представлены передовые технологии и новые инженерные разработки по эффективной переработке зернового сырья компаний «VetterTec» (Германия), «Alfa Laval» (Дания), «Novasep» (Франция), «Vogelbusch» (Австрия), «Linde» (Германия) и других.

Д. Арсеньев, представитель компании «Русские

Биотехнологии» — совместного предприятия группы компаний «Evonik Industry» и компании «Русбиотех» — в своем докладе осветил вопросы развития проекта глубокой переработки зерна с производством лизина. Проект запланирован в виде биотехнологического кластера в Ростовской области. Запуск его будет содействовать развитию региональной инфраструктуры региона, открытию новых возможностей для малого и среднего бизнеса и созданию новых рабочих мест.

Во второй день конференции обсуждались вопросы производства биобутанола, биопластиков, глюкозно-фруктозных сиропов и других биопродуктов. Также в рамках конференции успешно прошел семинар по синтез-газу. С докладом «Синтез-газ как сырье для биотехнологии» выступил В. Дебабов из ФГУП «ГосНИИгенетика». В своем докладе он отметил, что ферментация сингаза может стать ведущей технологией переработки биомассы в биотопливо и зеленые химикаты.

Прошедшая конференция стала уже традиционной площадкой для обмена опытом, укрепления связей, упрощения взаимодействия между научными и коммерческими организациями в области промышленных биотехнологий. Практически все участники рынка переработки зерна и «зеленой» химии собрались на данном мероприятии.

Организаторы конференции выражают благодарность всем представителям форума. Будем искренне рады видеть наших постоянных участников на мероприятиях Российской биотопливной ассоциации и приглашаем на следующую конференцию «Биомасса: топливо и энергия-2012», которая состоится 18–19 апреля 2012 г.

Организаторы конференции «Грэйнтек-2011» – Российская национальная биотопливная ассоциация

Тел: (495) 585-5167, факс: (495) 585-5449

E-mail: info@biotoplivo.ru. Internet: www.biotoplivo.ru

КАТАЛИЗ И БИОКАТАЛИЗ В РАБОТЕ СОВМЕЩЕННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ: VIII ЕВРОПЕЙСКОГО КОНГРЕССА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И I ЕВРОПЕЙСКОГО КОНГРЕССА ПО ПРИКЛАДНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ

Совместное проведение VIII Европейского конгресса по химической технологии и I Европейского конгресса по прикладной биотехнологии, проходивших с 25 по 29 сентября 2011 г. в Берлине, предоставило участникам мероприятий уникальную возможность детально ознакомиться с последними достижениями в смежных областях химической и биотехнологической науки. Программа конференций охватывала наиболее интересные и быстроразвивающиеся сферы научных разработок: каталитические технологии для производства продуктов и полупродуктов ценных химических соединений, катализ для переработки возобновляемого сырья; биокатализ. В работе сдвоенного конгресса приняли участие более полутора тысяч ученых, представляющих ведущие европейские научно-исследовательские организации, университеты и промышленные исследовательские подразделения; более ста работ были посвящены исследованиям в области катализа и биокатализа. В приветственном слове к участникам конгресса проф. Annette Schavan — федеральный министр образования Германии — выразил уверенность в плодотворном развитии химической технологии и биотехнологии, в том числе катализа и биокатализа, для улучшения существующих и создания новых прогрессивных технологий.

С большим вниманием участники конференции слушали доклады, посвященные синтезу новых катализаторов для проведения процесса Фишера—Тропша. Так, в докладе J. Thiessen (University of Bayreuth, Германия) и D. Curulla-Ferré (фирма «Total», Франция) был представлен синтез катализаторов на основе кобальта, нанесенного на наноструктурированные формы углерода — нанотрубки и наноленты. В докладе отмечено, что наночастицы углерода обладают более высокой термической проводимостью по сравнению с металлооксидными носителями, что в свою очередь увеличивает теплотой с поверхности катализатора, приводя к возращению термической стабильности катализатора.

Кроме того, избыточная электронная плотность на поверхности наноуглерода способствует перезарядке активного металла, благодаря чему улучшается активность катализатора и селективность процесса Фишера—Тропша. Синтезированные катализаторы были протестированы в условиях, приближенных к промышленным, и сравнены с традиционными образцами кобальта, нанесенного на оксид алюминия, в результате чего установлена их повышенная активность в процессе Фишера—Тропша.

Исследования оксида железа, допированного палладием, синтезированного методом плазмохимического пиролиза в вышеупомянутом процессе, представлено в работе S. Pokhrel (University of Bremen, Германия). Проведенные физико-химические исследования позволили выявить зависимость между размером наночастиц, дисперсностью и их каталитической активностью. Установлено, что увеличение содержания палладия вызывает образование монодисперсных наночастиц на поверхности оксида железа. Также было показано, что добавление палладия активизирует образование длинноцепочечных углеводородов и уменьшает селективность процесса по отношению к олефинам.

Диметиловый эфир в настоящее время является одним из наиболее перспективных синтетических топлив, обладающих многими преимуществами, среди которых необходимо отметить отсутствие серы и азота, что улучшает эксплуатационные характеристики. Однако широкому применению промышленного процесса получения диметилового эфира препятствует достаточно быстрая дезактивация существующих катализаторов. Данной проблеме посвящалось большое количество работ, в том числе исследование Irene Sierra (Universidad Complutense Madrid, Испания), в котором детально изучены различные аспекты дезактивации и регенерации катализатора — $\text{CuO—ZnO—Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в следующих условиях проведения процесса синтеза диметилового эфира: температура реакции — от 275 до 375 °C; давление

30 атм; соотношение водорода и монооксида углерода 3 : 1; для регенерации катализатора использовались кислород, закись азота и углекислый газ, а также их смеси. Было установлено, что в процессе регенерации катализатора при температуре ниже 325 °С с предварительной продувкой азота и последующим увеличением концентрации окислителя активность катализатора практически полностью восстанавливается.

На конференции детально освещалась проблема изомеризации длинноцепочечных углеводородов. Наиболее интересный доклад по этой тематике, содержащий детальное исследование бифункциональных металлосодержащих катализаторов на основе алюмосиликатов, был представлен В. Астроумовой (Московский государственный университет, Россия). Процесс изомеризации проводился в проточном реакторе с закрепленным слоем катализатора под давлением водорода от 30 до 50 атм, в качестве модельного вещества был использован *n*-гексадекан. Для большинства образцов катализаторов самая высокая активность наблюдалась при температуре 300 °С, при этом селективность процесса по основному продукту *изо*-гексадекану составила более 80 %.

Селективное гидрирование углекислого газа для получения важных химических соединений, таких, как монооксид углерода, метан, метиловый спирт и т.п. является основной задачей современного катализа, поскольку позволит перерабатывать большое количество парникового газа, производимого промышленностью. Ученый R. Unde (University of Bayreuth, Германия) исследовал процесс гидрирования диоксида углерода с использованием промышленного катализатора Ni/CaAl₁₁O₁₉ (G-90 B, Süd-Chemie Catalysts, Inc.) для получения монооксида углерода и метана. Эксперименты проводились в проточном кварцевом реакторе с закрепленным слоем катализатора, снабженным датчиками для определения содержания диоксида углерода, монооксида углерода и метана. Показано линейное увеличение выхода монооксида углерода при повышении температуры процесса до 800 °С, в то время как для метана наблюдается максимум при 500 °С.

В настоящее время энантиоселективное гидрирование важных органических соединений начинает переходить из области фундаментальных проблем катализа в область возможного промышленного использования, что связано со значительными успехами в синтезе современных каталитических систем. Так, в работе J. Dimroth (Technical University of Berlin,

Германия) представлено исследование процесса энантиоселективного гидрирования арилкетонс с использованием гетерогенизированных комплексов родий(III)-*n*-толуолсульфонил-1,2-дифенилэтилендиамина. Синтезированные катализаторы показали сравнимую со своими гомогенными аналогами энантиоселективность, при этом гетерогенизация позволила использовать их повторно без ощутимой потери в селективности процесса.

Процессы каталитического дегидрирования представляют значительный интерес для всестороннего научного исследования и промышленного применения. Дегидрирование циклогексанола для получения циклогексанона является одним из важных процессов каталитического дегидрирования; кроме этого, вышеуказанный процесс входит в состав технологической цепочки синтеза капролактама. В работе E. Simyn (Universidad Complutense Madrid, Испания) представлено исследование газофазного дегидрирования циклогексанола в проточном реакторе с закрепленным слоем катализатора Cu—ZnO при температуре от 220 до 290 °С. Снижение активности катализатора в процессе дегидрирования объясняется образованием углеродной пленки на поверхности катализатора.

Проблемы селективного каталитического окисления также были затронуты участниками конференции. Одним из наиболее интересных докладов, привлечших внимание большого числа собравшихся, стала работа A. Pasteur (University of Kaiserslautern, Германия). В ней приводятся детальные исследования магнитоактивных частиц, использованных в качестве катализаторов для окисления глюкозы до глюконовой кислоты. Проведение реакции в переменном магнитном поле позволило уменьшить диффузионные торможения и, как следствие, увеличить скорость проведения химических превращений. В работе представлен синтез магнитоактивных частиц железа импрегнированных золотом, включая присоединение золота к поверхности железа с помощью тиольных линкеров, а также образование на поверхности железа слоя оксида алюминия и осаждение на нем золота. Образованные таким образом системы анализировались современными физико-химическими методами, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгенофотоэлектронную спектроскопию, рентгеновскую дифракцию и т.п., что позволило определить состояние и структуру золотых кластеров и магнитоактивных частиц железа. Однако автор работы отмечает не-

обходимость дальнейшего исследования и оптимизации работы магнитоактивных катализаторов по причине их нестабильности.

Интересная работа, выполненная научным коллективом под руководством В. Beck (Technical University of Berlin, Германия), посвящена изучению процесса парциального окисления этанола с использованием монослойного оксида ванадия, нанесенного на различные металлооксидные подложки. Реакция окисления этанола исследовалась в интервале от 140 до 275 °C с различным соотношением реагентов и катализаторов в установке периодического действия с закрепленным слоем катализатора. Установлено увеличение скорости реакции в следующем ряду: $\text{VO}_x/\text{TiO}_2 > \text{VO}_x/\text{CeO}_2 > \text{VO}_x/\text{ZrO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/\text{SiO}_2$, при этом катализаторы, синтезированные на основе оксида титана, показали большую на 1–2 порядка активность по сравнению с металлооксидами и более высокую селективность в отношении формирования целевого продукта реакции.

Низкотемпературное каталитическое окисление угарного газа постоянно находится в фокусе научных исследований, в связи с чем не удивителен интерес большого числа участников конференции, проявленный к работе Gurkan Karakas (Middle East Technical University, Турция), посвященной этой теме. Исследованные катализаторы были синтезированы на основе оксида кремния и оксида титана и допированы наночастицами палладия. Изучение каталитической активности проводилось в рециркуляционном реакторе, содержащем 0,5 г катализатора, при непрерывной продувке воздуха, содержащего 1000 ppm монооксида углерода, при этом конверсия последнего составляла до 85 %.

Проблема селективного окисления ароматических соединений была затронута в работе, выполненной под руководством Э. Сульман (Тверской государственный технический университет, Россия), в которой представлено детальное исследование окисления 2-метилнафталина для получения менадиона — важного компонента в синтезе витамина К. Показана недостаточная эффективность существующих каталитических систем, выход целевого продукта у которых составляет не более 40–50 %. Установлена возможность повысить выход целевого продукта до 70–75 %, применив наноструктурированные катализаторы на основе алюмосиликатов, модифицированных Fe, Pt, Pd.

Глубокое каталитическое окисление токсичных органических соединений до безопасных компонен-

тов — диоксида углерода и воды представляет одно из наиболее успешно развивающихся направлений окислительного катализа. Хлорорганические токсичные соединения являются наиболее опасными в спектре поллютантов, что связано с возможностью образования на их основе целого спектра диоксинов. Решению данной проблемы был посвящен доклад I. Devenci (Mugla University, Турция), отражающий современные тенденции в этой сфере. Было показано, что наиболее эффективные катализаторы совмещают адсорбционную активность и наличие высокореакционных центров. Особым образом автор выделил природные глины в качестве катализаторов процесса глубокого каталитического окисления хлорсодержащих органических соединений в связи с низкой стоимостью исходных материалов и значительной активностью получаемых на их основе катализаторов (степень деструкции токсикантов достигала 90 %), что в свою очередь делает эти системы выгодными в промышленном использовании.

Биокатализ и биокаталитические технологии на сегодняшний день имеют большой научный и промышленный потенциал, данную тенденцию озвучили многие участники биокаталитической секции сдвоенного конгресса. Большое количество докладов данной секции посвящалось вопросам энантиоселективного синтеза важных химических соединений, что обусловлено высокой специфичностью ферментов в отличие от обычных катализаторов. Так, в докладе Özlem Aydogan (Ankara University, Турция) представлены результаты исследования асимметрического восстановления прохиральных органических соединений, в качестве которых выступали ацетофенон и этиллактат. В качестве ферментного комплекса были выбраны алкогольдегидрогеназа и лактатдегидрогеназа (в присутствии НАДФН в качестве кофактора). При этом биокаталитический цикл включает алкогольдегидрогеназу, которая отщепляет водород у кофактора НАДФН и присоединяет его к ацетофенону; при этом лактатдегидрогеназа отщепляет атом водорода у этиллактата и отдает его кофактору. Таким образом, сформированный биокаталитический цикл позволяет эффективно получать оптически активные соединения. При этом в случае создания упомянутого ферментативного каталитического цикла скорость превращения ацетофенона увеличивается с 19 до 55 ммоль(ацетофенона)/с.

Энантиоселективная биокаталитическая трансэтерификация рацемата 2-хлоро-3,3,3-трифлюоро-

пропионата для получения чистого оптически активного R-изомера — важного полупродукта в синтезе гербицидов — представлена в работе R. Yuryev (Technische Universität Hamburg, Германия). Реакция проводилась в среде 10 % этанола, в качестве катализатора была выбрана липаза, выделенная из клеток *C. rugosa*. Применение данного фермента позволило получить 40 %-ный энантиомерный избыток по сравнению с рацематной смесью.

Важным вопросом биокатализа является получение ферментов, селективных к определенному субстрату, и ускоряющих только определенный тип реакции. Один из возможных вариантов решения данной проблемы содержит работа Timo Davids (Greifswald University, Германия). Автор предлагает использовать основные факторы мутогенеза и метод быстрой флюорисцентной сортировки клеток, содержащих необходимый фермент. Таким образом, были отобраны штаммы, продуцирующие широкий спектр эстераз, селективно реагирующих с искомым субстратом.

Большое количество балластного глицерина, образующегося в процессе получения биотоплива, сделало актуальным вопрос разработки технологии его переработки в ценные продукты химического синтеза. Одним из возможных решений проблемы является биокаталитическая этерификация глицерина и бензойной кислоты для получения α -монобензоатглицерина J. Tamayo (Universidad Complutense Madrid, Испания), используемого в качестве пластификатора и промежуточного продукта в синтезе фармацевтических средств. Процесс этерификации проводился в реакторе периодического действия при температуре от 50 до 70 °C и концентрации бензойной кислоты от 20 до 60 г/л в чистом глицерине с использованием липазы, выделенной из клеток *C. antarctica*, при этом конверсия бензойной кислоты достигала 80 %. В отличие от реакций, проводимых в органическом растворителе, не наблюдалось ингибирование продуктом реакции, однако было отмечено значительное субстратное и температурное ингибирование процесса реакции.

Поиск эффективных путей иммобилизации ферментов и их многократного использования были отражены в нескольких работах участников конференции, наиболее интересная из которых представлена J. Bryjak (Wroclaw University of Technology, Польша). Основной целью работы стало изучение процессов иммобилизации лакказы на органических

и неорганических носителях, включая различные алюмосиликаты, акриловые гели и целлюлозу. Было изучено адсорбционное нанесение лакказы, при котором степень иммобилизации не превышала 5 %, и методы ковалентной сшивки фермента с поверхностью носителя с использованием глутарового альдегида, карбодиимида и дивинилсульфата в качестве линкеров. Показано, что ковалентная пришивка лакказы может достигать 80 % от исходного фермента в растворе, при этом ее активность практически не снижается в течение месяца хранения. Также установлено, что наличие крупных макропор в носителе с размерами от 40 до 80 нм способствует дополнительной пространственной стабилизации фермента, и это приводит к увеличению стабильности фермента при повышенной температуре.

Переработка лигнина до сих пор остается важной нерешенной научно-технической задачей, которая требует безотлагательного решения в связи с большими количествами этого материала, образующегося в результате производства бумаги. Основным направлением решения данной проблемы является применение мультиферментных лигнолитических комплексов, выделенных из различных грибов. В работе Merve Akpınar (Dokuz Eylül University, Турция) представлено исследование лигнолитических ферментов, в том числе лигнопероксидазы, арилпероксидазы и лакказы, выделенных из *P. eryngii* в твердофазной ферментации лигнина. Была показана высокая эффективность используемых ферментов при деструкции лигнина, а также возможность их коммерческого производства с использованием вышеуказанного гриба.

Выступления представителей промышленных компаний «BASF», «Total», «Bayer», «Evonik» — партнеров сдвоенного конгресса — позволили познакомиться участникам с основными направлениями развития промышленного катализа. Особенно хочется отметить доклад представителя компании «BASF» Т. Мäurer, где компания обосновала необходимость унификации процедур тестирования катализаторов для облегчения поиска наиболее эффективных их образцов. Участникам конференции была предоставлена возможность детально ознакомиться с новинками научно-технической литературы, программного и аппаратного обеспечения на стендах ведущих издательств «Elsevier», «Springer» и производителей научного оборудования.

Э.М. Сульман, Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, А.А. Степачева

ХІХ МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ (25–30 сентября, Волгоград)

Важные задачи Года химии, объявленного ООН по инициативе России:

- повысить информированность общественности о достижениях химии, обеспечивающих устойчивость развития цивилизации;

- показать, что отрасль способна решать актуальные проблемы, с которыми сталкивается человечество;

- вызвать интерес к науке.

В течение года состоялись представительные форумы с участием известнейших российских и зарубежных ученых-химиков.

В Волгограде прошел XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Выбор региона не был случайным. В Волгограде, Волжском и др. городах области работают крупнейшие в России химические компании: минерально-химическая «Еврохим», «Лукойл», «РусАл», «Сибур-Холдинг» и др. В Царицыне, как раньше назывался Волгоград, в Нобелевском городке (керосиновом рынке России), основанном братьями Нобель, в свое время побывал Д.И. Менделеев.

Немного из истории Менделеевских съездов.

В 1907 г. ушел из жизни гений русской химической науки Дмитрий Иванович Менделеев. В его память русское физико-химическое общество провело I съезд по общей и прикладной химии, в котором приняло участие около 1000 ученых. В дальнейшем Менделеевские съезды проводились один раз в 4–5 лет. VII съезд был посвящен 100-летию, XIII — 150-летию, XVIII (проведенный в 2009 г.) — 175-летию со дня рождения Дмитрия Ивановича. X съезд был приурочен к 100-летию открытия Менделеевым Периодического закона химических элементов.

Особенно памятен именно этот, X съезд, состоявшийся в 1969 г. в Ленинграде. Подготовку и проведение его осуществляли крупнейшие академики страны: Н.Н. Семенов, С.И. Вольфович, Н.М. Жаворонков и др.

В знаменитом Таврическом дворце были зачитаны доклады крупнейших советских и иностранных ученых, организаторов промышленности, образова-

ния, Нобелевских лауреатов Н.Н. Семенова, Г. Сиборга, зам. председателя Совета министров Л.А. Костандова, академиков Г.Н. Флерова, Я.К. Сыркина, И.В. Тананаева, Г.К. Борескова.

Г. Сиборг синтезировал плутоний, совместно с другими учеными открыл америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий (в 1997 г. в честь Сиборга назвали 106-й элемент Периодической таблицы — сиборгий). Г.Н. Флеров, основатель Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне, открыл 104-й элемент, получивший впоследствии название резерфордий.

25–30 сентября 2011 г. город-герой Волгоград принимает XIX Менделеевский съезд. Организаторами и руководителями его стали Российская академия наук, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, администрация Волгоградской области, Министерство образования и науки, Национальный комитет российских химиков, Российский союз химиков. Возглавили работу съезда академики О.М. Нефедов, С.М. Алдошин, П.Д. Саркисов, А.Ю. Цивадзе, губернатор А.Г. Бровко, чл.-кор. И.А. Новаков, д-р техн. наук Ю.Г. Горбунова, д-р техн. наук В.И. Лысак и др. Съезд прошел под эгидой Международного союза по теоретической и прикладной химии.

Отмечу доклады вице-президента РАН, академика С.М. Алдошина «Достижения и инновационные перспективы химической науки»; ректора Волгоградского технического университета, чл.-кор. И.С. Новакова «Основные направления развития химической науки и промышленности Нижневолжского региона»; декана МГУ, академика Ю.Д. Третьякова «Нанореволюция в химии и технологии»; академика И.И. Моисеева «Основной органический синтез — от Н.Н. Зинина до наших дней»; директора Института катализа, академика В.Н. Пармона «Проблемы катализа в химии»; директора Института нефтехимического синтеза, академика С.Н. Хаджиева «Синтез и применение наноразмерных гетерогенных катализаторов — перспективное направление

реализации нанотехнологий в химии и нефтехимии»; академика Ю.А. Золотова «Российская химия сквозь призму времени»; директора Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д.И. Менделеева, чл.-кор. Н.П. Тарасовой «Зеленая химия в контексте устойчивого развития» и др. Интересным для собравшихся стал доклад Нобелевского лауреата по химии (2009) Ады Йонас «Удивительные рибосомы». Часть выступлений посвящались проблемам металлургии, радиохимии; среди секционных можно отметить доклады по переработке продуктов биомассы, сделанные профессорами В.Ф. Третьяковым и М.В. Цодиковым. Возможно, это направление будущего по масштабному получению моторных топлив и мономеров.

Два доклада были представлены «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (г. Новомосковск): по проблемам метанирования (В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман и др.); совместный доклад с Днепропетровским химико-технологическим университетом, посвященный получению азотсодержащих соединений (В.В. Белов, Е.З. Голосман и др.).

В работе съезда приняли участие 28 академиков РАН, 41 чл.-кор., сотни профессоров и кандидатов наук, 326 представителей бизнеса и предприятий, 623 аспиранта и студента, 77 иностранных ученых (всего число зарегистрировавшихся участников съезда составило 2948 человек).

Более 300 молодых волонтеров дежурили во всех зданиях, где проходили совещания, и круглосуточно во всех гостиницах.

Удалось принять участие в работе секции «Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков» и круглого стола «Взаимодействие химической науки и бизнеса». По данным руководителя секции и круглого стола — первого вице-президента «Росхимнефть», бывшего первого заместителя министра химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР, профессора С.В. Голубкова, за последние 20 лет объем производства химпрома уменьшился в 10 раз, а доля во внутреннем валовом продукте (ВВП) едва дотягивает до 2 %. Для того чтобы быть развитой страной с устойчивой экономикой, доля

химической промышленности должна составлять не менее 14 %.

Было отмечено, что существует непонимание, например, со стороны производителей минеральных удобрений, в том, что без химических средств защиты растений удобрения не только бесполезны, но и вредны: они кормят сорняки и вредителей, в результате урожайность падает.

На секции «Химическое образование» (руководители — академики П.Д. Саркисов и В.В. Лунин) отмечалось, что в химической отрасли есть отличные специалисты, но в основном это инженеры с большим опытом работы. На предприятия приходят не более 5 % всех выпускников 14 химико-технологических вузов страны. По мнению С.В. Голубкова, лучше всех с подготовкой кадров для большой химии справляются Ивановский и Казанский химико-технологические университеты.

В рамках съезда состоялся отчетно-выборный съезд Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. В 1991 г., после распада СССР, в Ростове-на-Дону на учредительной конференции было принято решение об образовании Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (РХО). На первом съезде РХО (1992) президентом стал академик Ю.А. Золотов. На VII съезде президентом РХО избран академик П.Д. Саркисов (президент РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)), который является президентом Российского химического общества с 1998 г. В состав центрального Правления РХО от Тульской области были избраны профессора В.М. Панарин (председатель областного правления) и Е.З. Голосман (зам. председателя областного правления РХО). В настоящее время в обществе работает 31 секция (аналитической химии, керамики и стекла, общей и неорганической химии, промышленной экологии, катализа и др.).

На заключительном заседании съезда состоялось награждение. За всю историю РХО Почетным знаком «За заслуги перед РХО» было награждено 19 человек, в том числе и автор этих строк. Лауреатами в этом году стали И.А. Новаков и С.В. Голубков — за большую работу в обществе и прекрасную организацию XIX съезда.

Профессор Е.З. Голосман (г. Новомосковск)

РОМАН АЛЕКСЕЕВИЧ БУЯНОВ (ЮБИЛЕЙ 85 ЛЕТ)



21 февраля 2012 г. исполнилось 85 лет Роману Алексеевичу Буянову — профессору, чл.-кор. РАН, заслуженному деятелю науки РСФСР, члену редколлегии нашего журнала и чрезвычайно интересному, многогранному человеку, всегда готовому дать мудрый совет и помочь своим коллегам.

Более 50 лет активной творческой жизни Роман Алексеевич посвятил Институту катализа СО РАН. Его научно-исследовательская деятельность связана с развитием научных основ приготовления катализаторов и углерод-минеральных носителей, в том числе с применением механохимии, перспективу которой для приготовления катализаторов он оценил одним из первых. Исследуя причины дезактивации и разрушения промышленных катализаторов, профессор Р.А. Буянов дал их научную классификацию и раскрыл механизм «карбидного цикла» при зауглероживании катализаторов — по сути процесса, связанного с по-

лучением наноуглеродных материалов каталитическим разложением углеводородов.

При непосредственном участии Романа Алексеевича разработаны и освоены в промышленности катализаторы получения мономеров синтетического каучука, катализаторы сероочистки по методу Клауса, углерод-минеральные носители и катализаторы получения винилхлорида, носители на основе оксидов алюминия, катализаторы орто-пара-конверсии водорода, катализаторы дегидрирования и др.

В течение 10 лет Р.А. Буянов был руководителем Координационного совета, представителем СССР в Совете уполномоченных стран СЭВ по созданию и освоению новых промышленных катализаторов.

Р.А. Буянов — автор более 500 научных работ, 2 монографий, 90 изобретений. Его научные заслуги отмечены Ленинской премией, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Октябрьской Революции и медалями.

Редколлегия, редакционный совет и читатели нашего журнала искренне поздравляют Романа Алексеевича со знаменательной датой, желают ему здоровья, благополучия, творческих успехов.

Роман Алексеевич — человек духа, сумевший через годы многих перемен пронести такие ценности, как патриотизм, честь, долг, семья. Мы с большим удовольствием публикуем одно из стихотворений уважаемого юбиляра из его книги «Три жизни в одной. Я и среда обитания».

Обращение к россиянам

Двух матерей судьба тебе дала —
ту женщину, которая вскормила,
И Родину, которую она
От прадедов навеки подарила.

Двух матерей судьба тебе дала.
Все, что могли, они тебе отдали.
И каждая из них тебя ждала,
И обе за тебя переживали.

Мать не всегда бывает идеальной,
Но не суди творца, не сотворив.
Какой бы ни была она
многострадальной,
Ты — просто мразь, ее не полюбив.

Не будь Иудой, не торгуй святыней,
Не повторяй предателей Христа,
Чтоб мир не обернулся, вдруг,
пустыней,
Чтоб не покрылись мерзостью уста.

Не чти свободу выше долга чести,
Без долга нет свободы у тебя.
Они всегда должны быть рядом,
вместе,
Как вместе Мать и Родина твоя.

Сегодня ты пред испытаньем чести,
Спаси поруганную Родину свою.
И докажи, что с ней в беде ты вместе,
Что ты в ответе за ее судьбу.

ЕЖЕГОДНЫЕ АПРЕЛЬСКИЕ МЕРОПРИЯТИЯ В МОСКВЕ 16 - 19 апреля, Лотте Отель, Москва

При поддержке Ассоциации
нефтепереработчиков и нефтехимиков



SHARING KNOWLEDGE,
SHAPING BUSINESS

Спонсоры:



The miracles of science™



Chevron Lummus Global



Ключевые
докладчики:

Сергей Мерзляков,
Вице-президент – руководитель
Дирекции пластиков
и органического синтеза,
СИБУР

Михаил Третьяк,
Директор департамента
технологий нефтепереработки,
ТНК-ВР

Олег Белявский,
Генеральный директор,
ГАЗПРОМНЕФТЬ – ОМСКИЙ НПЗ

Владислав Баженов,
Советник Президента,
БАШНЕФТЬ

Сергей Шевченко,
Начальник отдела
перспективного развития,
ЛИНИК

Рустем Гималетдинов,
Начальник управления развития
нефтепереработки,
ЛУКОЙЛ

Форум по проектам

16-17 АПРЕЛЯ 2012, МОСКВА

Успешное планирование и реализация проектов для гарантированного успеха

- Информация о статусе важнейших текущих проектов в России и СНГ
- Основные планируемые проекты перерабатывающей промышленности России и СНГ
- Специфические задачи, стоящие перед регионом, и варианты их решения
- Точки зрения основных сторон, вовлеченных в реализацию проекта
- Основные этапы мастерплана и организации в каждой фазе проекта
- Аналитический обзор и практические советы от ведущих консультантов
- Открытые дискуссии по ключевым проектам ЛУКОЙЛ, ГАЗПРОМ НЕФТЬ, РОСНЕФТЬ, БАШНЕФТЬ, СИБУР, SOCAR, TNK-BP, ТАНЕФТЬ

ВВТС 2012

Конференция и
выставка России и стран СНГ
по технологиям переработки
нефтяных остатков

18-19 АПРЕЛЯ 2012, МОСКВА

Единственное мероприятие по переработке нефтяных остатков в России и странах СНГ

- Практические примеры и последние разработки от ведущих лицензиаров
- Термические процессы – УЗК, Flexicoking и др.
- Последние достижения в области специального оборудования для термических процессов
- Новейшие разработки в области гидропроцессов от AXENS, UOP, CLG, CRITERION, SINOPEC, KBR
- Газификация, очистка и извлечение
- Последние разработки в области катализаторов и оборудования
- Обзор основных проектов по переработке нефтяных остатков в России и СНГ: УФАНЕФТЕХИМ, ЛУКОЙЛ-ВОЛГОГРАДНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС, КИНЕФ, РНПК, НАФТАН

Зарегистрируйтесь до 16.03.2012 на www.europetro.com и сэкономьте £200
+ 7 495 51 77 709; + 359 2 427 22 05 moscow@europetro.com



October 22-25, 2012
St. Petersburg, Russia

IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions

Invitation

On behalf of the International Advisory Board, the Organizing Committee is pleased to invite you to participate in the IX International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions", October 22-25, 2012, St. Petersburg, Russia. The Conference is organized under the auspices of the European Federation of Catalysis Societies (EFCATS). The conference addresses challenging problems of catalysis and physical chemistry and welcomes researchers from across the globe, working in all fields of catalysis.

Conference organizers:

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg

Topics:

- Catalysis: from first principles
- Mechanisms of homogeneous catalysis
- Mechanisms of heterogeneous catalysis
- Catalytic processing of renewables
- Electrocatalysis, photocatalysis, biocatalysis

Confirmed invited plenary and keynote speakers:

Alexis T. Bell, University of California, Berkeley, USA
Valery V. Fokin, Scripps Research Institute, California, USA
Valery V. Lunin, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
Valerii Kondratenko, Leibniz Institute for Catalysis, Rostok, Germany
Valentin N. Parmon, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
Lawrence Que, Jr., University of Minnesota, Minnesota, USA
Valentine P. Ananikov, Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
Dmitry Yu. Murzin, Åbo Akademi University, Turku, Finland
Konstantin M. Neyman, University of Barcelona, Barcelona, Spain
Emrah Özensoy, Bilkent University, Ankara, Turkey
Günther Rupprechter, Vienna University of Technology, Vienna, Austria
Miquel Costas Salguelro, University of Girona, Girona, Spain
Evgenii P. Talsi, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

International Advisory Board

Honorable chairs: Valentin N. Parmon, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
Valery V. Lunin, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

Alexis T. Bell, University of California, Berkeley, USA
Manfred Bochmann, University of East Anglia, Norwich, UK
Gabriele Centi, European Research Institute of Catalysis, Messina, Italy
Michel Lacroix, IRC-CNRS, Villeurbanne cedex, France
Can Li, Dalian Institute of Chemical Physics ChAS, Dalian, China
Ilya I. Moiseev, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia
Dmitry Yu. Murzin, Åbo Akademi University, Turku, Finland
Saim Ozkar, Middle East Technical University, Ankara, Turkey
Miquel A. Pericàs, Institute of Chemical Research of Catalonia, Spain
Notker Rösch, Technical University München, Garching, Germany
Philippe Sautet, University of Lyon, Lyon, France
Robert Schlögl, Fritz-Haber Institute of the Max Planck Society, Berlin, Germany
Wataru Ueda, Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo, Japan

Contacts ➤ <http://conf.nsc.ru/MCR-IX/en/> ➤ e-mail: star@catalysis.ru