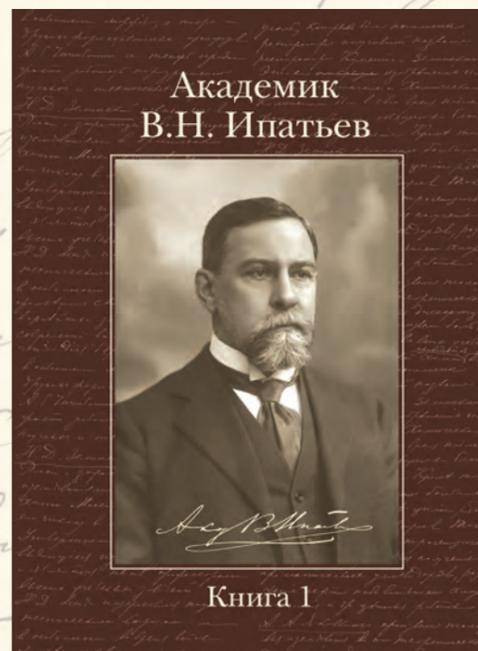


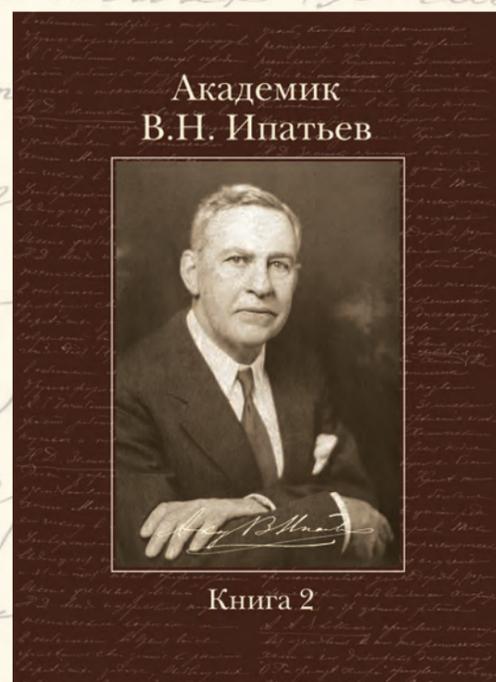


Издательство "Калвис"

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.Н. ИПАТЬЕВА



Издательство "Калвис" предлагает своим читателям сборник, основой которого являются два тома книги, написанной выдающимся химиком XX в. академиком Владимиром Николаевичем Ипатьевым, а также ряд статей крупных ученых России, позволяющих оценить современное значение его трудов для мировой и отечественной науки.



В сборник включены материалы государственных архивов: Архива РАН, Санкт-Петербургского филиала Архива РАН, Российского государственного архива экономики, впервые публикуемые в открытой печати.

Сборник ориентирован на широкий круг читателей, интересующихся историей отечественной и мировой науки.

Издательство "Калвис"
119034, Москва, ул.Пречистенка, д.37, стр.2
Тел./факс: (495) 913-80-94
e-mail: info@kalvis.ru, ctls@kalvis.ru
http://kalvis.ru/

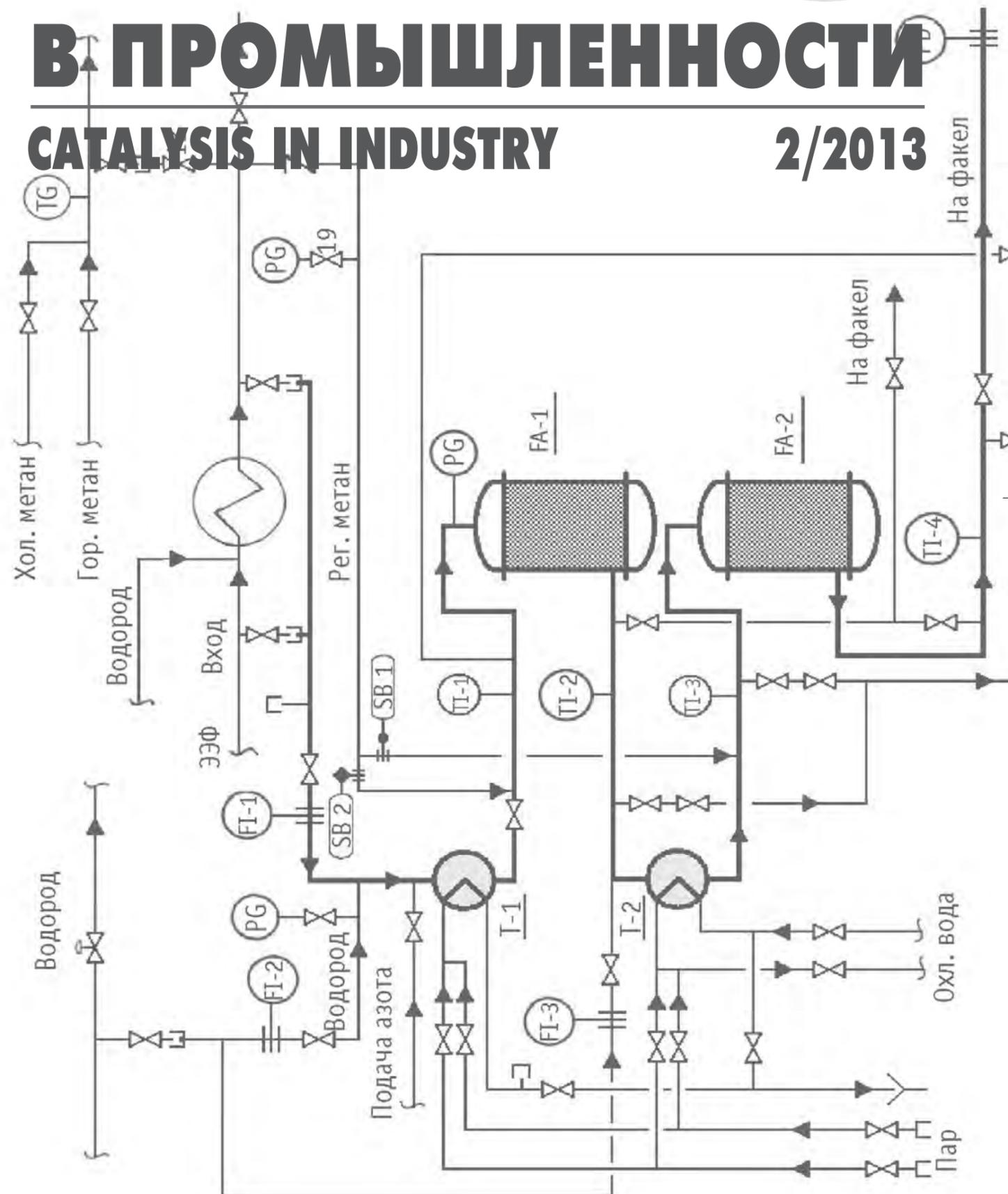
Индекс 80677

Катализ в промышленности (Catalysis & Industry), 2013, № 2

ISSN 1816-0387



КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ CATALYSIS IN INDUSTRY 2/2013



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

РЕНИЙ.
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ, ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Организатор: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»

Технологии и оборудование:

- для переработки ренийсодержащего рудного сырья и техногенных отходов различными методами;
- для применения в топливно-энергетическом и оборонно-промышленном комплексах высокочистых соединений рения, металлического рения и лигатур на его основе.

21-22 марта 2013 г.
г. Москва

21 марта 2013 года
Секция: Рений. Научные исследования
Секция: Рений. Технологические разработки

22 марта 2013 года
Секция: Рений. Промышленное применение
Секция: Рений. Бизнес проекты

Информационные партнеры:



телефоны для справок: (495)617-30-85;617-30-76;
 факс: (495)615-58-21; e-mail: conference.gin@mail.ru; gintsvetmet.msk@gmail.com
 www.gintsvetmet.ru

16 **S**
сера
32,065(6)
 H_2SO_4

10 октября 2013 г.

«СЕРА И СЕРНАЯ КИСЛОТА – 2013»
 МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

Технология и оборудование для производства серы и серной кислоты для предприятий цветной металлургии, основной химии, нефтяной и газовой промышленности.

Новые направления использования серы в строительстве: технологии получения сероасфальта и серобетона, получение специальных видов серы: особо чистой и молотой серы.

Организатор: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»

Информационные партнеры:



адрес: 129515 Москва, ул.Академика Королева 13. 5-й этаж, конференц-зал;
 телефоны для справок: (495) 600-32-00 доб. 30-85; 30-76
 факс: (495)615-58-21; e-mail: gintsvetmet.msk@gmail.com www.gintsvetmet.ru

ПРАВИТЕЛЬСТВОМ РОССИИ
 2013 год объявлен
ГОДОМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В связи с этим издательство Калвис предлагает своим читателям новую книгу **В.Д. Кальнера и В.А. Полозова** **“Экологический императив выживания”**



В.Д. Кальнер, В.А. Полозов.
Экологический императив выживания. Кн. 1.

М.: Калвис, 2012. 324 с. (Сер. XXI век сквозь призму экологии)

Настоящее издание — первая книга в задуманной серии "XXI век сквозь призму экологии" по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны. Анализируется история возникновения термина "экология" и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой. Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумался о качестве жизни своей, современников и ближайших потомков.

КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



CATALYSIS IN INDUSTRY

2 / 2013

Учредитель-издатель ЗАО «КАЛВИС»

Соиздатели ИК СО РАН, ОАО «ГИАП», ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Редакционный совет

Председатель В.Д. Кальнер

Главный редактор В.Н. Пармон

Представители соиздателей В.С. Быстрова, А.В. Дульнев, С.А. Маковоз

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 Н.П. Богатова

Выпускающий редактор А.С. Самарина

Дизайн и верстка Е.А. Лёгкая

На обложке

Блок-схема пилотной установки для испытания катализатора СГА-2М в процессе селективного гидрирования ЭЭФ. Иллюстрация к статье М.В. Назарова на стр. 39.

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 15.02.2013. Подписано в печать 15.03.2013. 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», 2013 г.

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Балларини А.Д., де Мигуэль С., Кастро А., Целза О.

Дегидрирование *n*-декана на биметаллических PtSn и PtGe катализаторах, приготовленных с использованием DIP-процесса 8

Изучены каталитические свойства Pt, PtSn и PtGe на γ -Al₂O₃ (γ -А), нанесенном на сферы α -Al₂O₃ (α -А) путем погружения их в бемитный гель, в реакции дегидрирования *n*-декана. Исследовано влияние олова и германия в качестве добавок к платине на активность и селективность катализаторов. Исследования проводились в реакциях дегидрирования циклогексана, гидрогенолиза циклопентана, а также методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), хемосорбции водорода, фотоэлектронной спектроскопии (электронной спектроскопии для химического анализа, ЭСХА), термогравиметрического анализа (ТГА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Наилучшие характеристики получены с использованием катализатора Pt(0,5)Sn/ γ -А/ α -А; при этом отмечены слабое электронное взаимодействие между металлами, поверхностная сегрегация Sn и наличие окисленного Sn, стабилизированного на носителе. В PtGe катализаторах выявлено сильное взаимодействие между металлами, возможно образование сплава. По каталитическим свойствам изученные катализаторы сравнимы с описанными в цитируемых патентах.

Ключевые слова: структурированные катализаторы, DIP-покрытие, *n*-декан, дегидрирование, высшие парафины

Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А.

Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена 22

Действующая на предприятиях России технология выделения изобутилена полимеризационной чистоты основана на синтезе *трет*-бутилового спирта (ТБС) путем гидратации изобутилена, содержащегося в сырьевых углеводородных фракциях, с последующим выделением и разложением ТБС. Гидратация изобутилена осуществляется в реакторах реакционно-экстракционного типа в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора и противоточном режиме подачи исходных реагентов. В плане модернизации существующей технологии в статье предложен вариант осуществления процесса в проточном реакторе при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическим. Изучена зависимость конверсии изобутилена и количества побочных продуктов (димеров, *втор*-бутанола) от вида исходного углеводородного сырья и параметров проведения процесса. В качестве сырья использованы изобутан-изобутиленовая (ИИФ) и бутилен-изобутиленовая (БИФ) фракции. Показано, что на фракции БИФ конверсия изобутилена меньше, а концентрация побочных продуктов больше, чем на ИИФ. Предложена схема орга-

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Ballarini AD, de Miguel S., Castro A., Scelza O.

***n*-Decane dehydrogenation on bimetallic PtSn and PtGe catalysts prepared by dip-coating 8**

The catalytic performance of Pt, PtSn and PtGe supported on γ -Al₂O₃ (γ -A) deposited by dip-coating of spheres of α -Al₂O₃ (α -A) is studied in the *n*-decane dehydrogenation. The effect of Sn and Ge addition to Pt on the activity and selectivity was analyzed. The catalytic characterization was carried out by using cyclohexane dehydrogenation (CHD), cyclopentane hydrogenolysis (CPH), temperature-programmed reduction (TPR), hydrogen chemisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM). Pt(0,5)Sn/ γ -A/ α -A catalyst had the best catalytic performance and showed a low electronic interaction between the metals, with a surface segregation of Sn and the presence of oxidized Sn stabilized on the support. PtGe catalysts presented strong interactions with probable alloy formation. The catalytic performance of these catalysts is comparable to that reported in the patents.

Keywords: structured catalysts, dip-coating, *n*-decane dehydrogenation reaction, high paraffins.

Kuzmin V.Z., Kayumov I.A., Safarova I.I., Safin D.Kh., Shepelin V.A.

The development of technologies for high-concentrated isobutylene 22

The technology of selection of a polymerization purity isobutylene, what operating at plants in Russia, is based on the synthesis of *tert*-butyl alcohol (TBA) by hydration of isobutylene contained in the feed hydrocarbon fractions, followed by isolation and decomposition of TBA. The isobutylene hydration is carried out in a reactive-extraction reactor in the presence of a sulfate cationite catalyst and countercurrent flow reactants. In the article the way of a process in a flow reactor at a ratio of reactants close to the stoichiometric is proposed to upgrade the existing technology. The dependence of the conversion of isobutylene and by-products (dimers, *sec*-butanol) from the starting feed hydrocarbon and parameters of the process is studied. The isobutane-isobutylene (IIF), and butylene-isobutylene (BIF) fractions are used as feed. It is shown that the conversion of isobutylene fraction less for BIF feed, and the concentration of by-products for more than in case of IIF feed. The scheme of the process of synthesis of TBA with a flow-through reactor and reaction-extraction type is proposed, which allows to increase the capacity of existing production, while reducing power con-

низации технологического процесса синтеза ТБС с использованием реакторов проточного и реакционно-экстракционного типа, позволяющая наращивать мощности существующего производства, при этом снизить энергозатраты процесса в целом за счет получения концентрированного раствора ТБС на выходе из проточного реактора и получать изобутилен чистой не менее 99,99 мас. %.

Ключевые слова: изобутан-изобутиленовая фракция, бутулен-изобутиленовая фракция, *трет*-бутиловый спирт, реакционно-экстракционный реактор, проточный реактор, гидратация, сульфокатионитный катализатор.

sumption of the whole process through a concentrated solution TBA at outlet from the flow reactor and obtain isobutylene purity of at least 99,99 wt. %.

Keywords: isobutane-isobutylene fraction, butylene-isobutylene fraction, *tert*-butyl alcohol, reactive extraction reactor, flow reactor, hydration, sulfokationitny catalyst.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л.,
Конорев О.А.

Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия.

Часть 2. Превращения гексахлорэтана и других полихлорэтано..... 28

В части 1 статьи было показано, что при каталитическом гидродехлорировании CCl_4 в среде растворов гидроксида натрия основными продуктами кроме формиата натрия являются гексахлорэтан (ГХЭ) и перхлорэтилен. В условиях проведения процесса имеют место взаимные превращения последних. Учитывая, что потребность промышленности в перхлорэтилене значительно превосходит ее потребность в ГХЭ, в части 2 изучены закономерности каталитического гидродехлорирования ГХЭ, а также пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Катализатор – 1,5 мас. % Pd на сибуните. Установлено, что с уменьшением содержания числа атомов хлора в молекуле полихлорэтана увеличивается доля реакций замещения хлора на водород; реакционная способность продуктов при этом снижается. При достаточном времени контакта конечными продуктами реакции являются этан и этилен. В интервале температур 353–393 К и парциальных давлений водорода 50–810 кПа изучена кинетика реакции каталитического гидродехлорирования ГХЭ. Показано, что единственным продуктом реакции является перхлорэтилен, т.е. превращение ГХЭ идет за счет реакции отщепления двух атомов хлора, а лимитирующей стадией процесса является растворимость продукта в водно-щелочной реакционной массе. Определен вид кинетического уравнения $w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm \pm 400)/RT] C_{\text{ГХЭ}} C_{\text{кат}} P_{\text{H}_2}^{0,5}$, моль/(л·с). Экспериментально доказана возможность использования метода каталитического гидродехлорирования хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия для переработки хлороорганических отходов, содержащих CCl_4 и полихлорэтаны.

Ключевые слова: четыреххлористый углерод, хлороорганические отходы, гексахлорэтан, перхлорэтилен, пентахлорэтан, тетрахлорэтан, трихлорэтан, дихлорэтан, СТС адсорбция.

CATALYSIS AND ENVIRONMENT PROTECTION

Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N. Zhanaveskin K.L.,
Conorev O.A.

Catalytic hydrodechlorination of chlorohydrocarbons in sodium hydroxide solutions.

Part 2. Transformation of hexachloroethane and other polychloroethane..... 28

In part 1 of the article was shown to hexachloroethane (GHE) and perchlorethylene are the main products except sodium formate in the catalytic hydrodechlorination CCl_4 among sodium hydroxide solutions. The mutual transformation of hexachloroethane (GHE) and perchlorethylene occur during the conduct of the process. Takes into accounts that the need for the commercial industry in perchlorethylene significantly greater than in GHE, so the consistent pattern of the catalytic hydrodechlorination of GHE and pentahloretana, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,1,2-trichloroethane and 1,2-dichloroethane are studied it the paper. The catalyst is 1,5 wt. % Pd on SIBUNIT. It is found that the percentage of substitution reactions of chlorine to hydrogen increases with decreasing the number of chlorine atoms in the molecule of poly chloroethane, reactivity of the product is lowered. Ethane and ethylene are the end products of the reaction with a sufficient contact time. kinetics of catalytic GHE hydrodechlorination Reaction is studied in the temperature range 353–393 K and hydrogen partial pressure 50–810 kPa. It is shown that perchlorethylene is the only product of the reaction, i.e. conversion of GHE is due to the cleavage reaction of two chlorine atoms, and the rate-limiting step of the process is the solubility of the product in aqueous alkaline reaction media. The form of the kinetic equation is defined $w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm \pm 400)/RT] C_{\text{ГХЭ}} C_{\text{кат}} P_{\text{H}_2}^{0,5}$. The possibility of using of catalytic chlorohydrocarbons hydrodechlorination in the sodium hydroxide solutions for the processing ofr organochlorine wastes containing CCl_4 and poly chloroethanes is proved experimentally.

Keywords: carbon tetrachloride, organochlorine waste, hexachloroethane, perchlorethylene, pentahloretan, tetrachloroethane, trichloroethane, dichloroethane, CTC adsorption.

Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В.,
Карпович Н.Ф.

Особенности формирования композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно для каталитического дожигания сажи..... 33

Показана возможность использования базальтового волокна в качестве носителя медно-молибдатного катализатора окисления сажи. Методами СЭМ и РФА обнаружена неоднородность медно-молибдатного слоя, сформированного на поверхности базальтовых волокон. Нанесение на волокно полимерно-солевого геля с исходным эквимольным соотношением Cu и Mo сопровождается выщелачиванием железа из структуры базальта, что при последующем пиролизе способствует закреплению медно-молибдатного слоя на носителе и приводит к формированию фаз $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, которые в процессе каталитического горения сажи разлагаются с образованием CuMoO_4 и оксидов CuO и Fe_2O_3 . Композиции 5% CuMoO_4 /базальтовое волокно после использования в двух циклах каталитического процесса обеспечивают стабильные параметры сгорания сажи, сопоставимые с активностью массивного образца CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403 \text{ }^\circ\text{C}$, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8 \%$). Результаты исследования полезны при разработке способов формирования композиционных каталитических покрытий конструкций сажевых фильтров.

Ключевые слова: оксидные композиции, базальтовое волокно, молибдат меди, окисление сажи.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.,
Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М., Назмиева И.Ф.

Опытно-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования ацетилена..... 39

Проведены опытно-промышленные испытания промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М в процессе селективного гидрирования ацетилена на промышленной этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) в системе из двух последовательно расположенных адиабатических реакторов проточного типа. Определены оптимальные условия проведения процесса, при которых конверсия ацетилена достигает 100 % с селективностью по этилену 68,2 %: давление в системе – 21 атм, объемная скорость подачи углеводородного сырья – 1500 ч^{-1} , концентрация монооксида углерода – 7 ppm, мольное соотношение $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2$ на первой и второй стадиях гидрирования составляет 1,0 : 1,0 и 1,4 : 1,0, температура сырья на входе в первый и второй реакторы – 40 и 55 $^\circ\text{C}$ соответственно. Оценен межрегенерационный период работы катализатора СГА-2М при оптимальных условиях: 12 мес. Катализатор СГА-2М может быть рекомендован для очистки ЭЭФ, содержащей до 2 об.% ацетилена.

Ключевые слова: алюмопалладиевый катализатор, селективное гидрирование ацетилена.

Makarevich K.S., Kirichenko E.A., Lebuхова N.V.,
Karpovich N.F.

Features of the formation of the composition CuMoO_4 /basalt fiber for catalytic afterburning of soot..... 33

The use of basalt fiber as a support for copper-molybdate catalyst for the oxidation of soot is shown in details. The heterogeneity of copper molybdate layer formed on the surface of basalt fibers is detected by SEM and XRD. The polymer-salt gel with an original equimolar ratio of Cu and Mo on the fiber is accompanied by leaching of iron from the basalt structure that perpetuates copper molybdate layer on the support during the subsequent pyrolysis and leads to the formation of phases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, which in the process of catalytic combustion of soot decompose to CuMoO_4 and oxides of CuO and Fe_2O_3 . Composition of 5% CuMoO_4 /basalt fiber after using in two cycles of the catalytic process provides the stable parameters of soot combustion, comparable to the activity of a bulk sample CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403 \text{ }^\circ\text{C}$, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8 \%$). Results of the study are useful for the development of methods for forming composite structures of catalytic coatings particulate filters.

Keywords: oxide compositions, basalt fiber, copper molybdate, oxidation of soot.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Nazarov M.V., Laskin A.I., Ilyasov I.R., Lamberov A.A., Bik-
murzin A.Sh., Shatilov V.M., Nazmиеva I.F.

The pilot testing of the catalyst for selective hydrogenation of acetylene 39

The pilot testing of the promoted alumino-palladium catalyst SGA-2M in the selective hydrogenation of acetylene on an industrial ethane-ethylene fraction (EEF) as feed in the system of two consecutive adiabatic flow reactor was performed. The process optimum conditions are identified at which acetylene conversion is 100 % with a selectivity of ethylene 68,2 %: the pressure in the system – 21 atm, space velocity of hydrocarbons – 1500 h^{-1} , the concentration of carbon monoxide – 7 ppm, the molar ratio of $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2$ on the first and second stages of the hydrogenation is 1,0 : 1,0 and 1,4 : 1,0, temperature of feed at the entrance to the first and second reactors – 40 and 55 $^\circ\text{C}$ respectively. The service cycle of the catalyst SGA-2M under optimal conditions is estimated as 12 months. Catalyst SGA-2M can be recommended for treatment EEF, containing up to 2 % vol. of acetylene.

Keywords: alumino-palladium catalyst, the selective hydrogenation of acetylene.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Аркатова Л.А.

Конверсия метана на катализаторах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 45

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием порошков NiO, ZrO₂, MgO, Al, Ni и др. приготовлены блочные металлокерамические катализаторы для селективного окисления метана. Проведены каталитические испытания блочных образцов в проточном реакторе на смеси метан (29,6 об.%) – воздух при 800 °С. Показано, что по выходу синтез-газа (суммарная концентрация CO + H₂) СВС-катализаторы достигают уровня платиновых и платино-родиевых, а в случае состава Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5} превосходят их. С использованием последнего в качестве катализатора разработан опытный автотермический генератор синтез-газа производительностью 30 м³/ч. Процесс получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана осуществлен на порошковых СВС-катализаторах Ni₃Al, модифицированных Pt. Поведены испытания образцов в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора объемом 1 см³, размером зерен 600–1000 мкм, при температурах 600–900 °С, объемной скорости потока (CH₄ : CO₂ : He = 20 : 20 : 60 об.%) 100 см³/мин. Показана высокая активность и стабильность разработанных катализаторов конверсии природного газа в синтез-газ в условиях высокотемпературной окислительно-восстановительной среды. Выполненная работа является первой стадией на пути получения диметилового эфира, который может стать реальным конкурентом дизельному топливу.

Ключевые слова: селективное окисление метана, углекислотная конверсия метана, синтез-газ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, катализаторы.

БИОКАТАЛИЗ

Хромова С.А., Смирнов А.А., Селищева С.А., Кукушкин Р.Г., Дундич В.О., Трусов Л.И., Яковлев В.А.

Магнийсодержащие катализаторы для декарбоксилирования бионефти 52

В настоящее время одним из перспективных методов переработки возобновляемого сырья является пиролиз, позволяющий получать жидкие органические продукты (бионефть) из биомассы. Для получения из бионефти продуктов топливного назначения необходимо ее предварительное облагораживание. Целесообразно проводить этот процесс в две стадии, первая из которых, декарбоксилирование, позволяет снизить агрессивность (кислотность) сырья и потребление водорода на второй стадии. Для декарбоксилирования обычно используют катализаторы на основе благородных металлов. Есть также примеры применения более дешевых катализа-

DOMESTIC CATALYSTS

Maksimov Y.M., Kirdyashkin A.I., Arkatova L.A.

Conversion of methane on catalysts, obtained by self-propagating high-temperature synthesis 45

The block-metal catalysts for the selective oxidation of methane were prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using powder NiO, ZrO₂, MgO, Al, Ni, and others. Catalytic tests of block samples were conducted in a flow reactor in a mixture of methane (29,6 %vol.) and air at 800 °C. It is shown that SHS catalysts reach the level of platinum and platinum-rhodium catalysts in yield of a synthesis-gas (the total concentration of CO + H₂), and in the case of Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5} composition the catalyst samples exceed platinum and platinum-rhodium catalysts. The experimental autothermal synthesis-gas generator with capacity of 30 m³/h is designed using a catalyst composition Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5}. The process of synthesis-gas production by the carbon dioxide reforming of methane was carried out on powder of SHS catalysts Ni₃Al, modified by Pt. The samples testing behavior were studied in a flow reactor with a fixed catalyst bed volume is 1 cm³, 600–1000 micron grain size at temperatures of 600–900 °C, flow rate (CH₄ : CO₂ : He = 20 : 20 : 60 %vol.) 100 cm³/min. A high activity and stability of the developed catalysts in the conversion of natural gas to synthesis-gas are shown in a high-temperature oxidation-reduction environment. That work is the first step on the way of producing dimethyl ether, which can be a real competitor to diesel.

Keywords: selective oxidation of methane, carbon dioxide conversion of methane, synthesis gas, self-propagating high-temperature synthesis.

BIOCATALYSIS

Khromova S.A., Smirnov A.A., Selishcheva S.A., Kukushkin R.G., Dundich V.O., Trusov L.I., Yakovlev V.A.

Magnesium-containing catalysts for the decarboxylation of bio-oil 52

Today one of the most promising methods for processing of renewable raw feed is pyrolysis, which allow to obtain a liquid organic products (bio-oil) from biomass. To produce a biodiesel fuel the preliminary elevation of biomass is necessary. It is advisable to carry out the process in two stages, the first of which, decarboxylation reduces aggressiveness (acidity) of the feed and the consumption of hydrogen in the second stage. A catalysts based on a noble metals usually are used for decarboxylation. There are also examples of the use of cheaper catalysts based on alkaline earth metals oxides but their lack of stability is a significant problem. We have investigated the activity of catalysts based

торов на основе оксидов щелочноземельных металлов, однако их недостаточная стабильность является существенной проблемой. В настоящей работе исследованы активность катализаторов на основе MgO в реакции декарбоксилирования модельного соединения бионефти – пентановой кислоты, а также влияние модифицирующих добавок на стабильность магнийсодержащих катализаторов. Процесс проводили в инертной атмосфере при температуре 350 °C и давлении 0,50 МПа. Показано, что при увеличении температуры прокали MgO до 1200 °C, а также при введении стабилизирующих добавок (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не растворимых солей магния, в связи с чем такие катализаторы более перспективны с точки зрения возможности регенерации.

Ключевые слова: декарбоксилирование, бионефть, пентановая кислота, магнийсодержащие катализаторы, основные оксиды, стабильность, дезактивация.

Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Чан.Т.Т. Хьонг

Особенности ферментативного гидролиза касторового масла 61

Гидролизом касторового масла получают рицинолеву кислоту, которая используется в медицине, ветеринарии и является сырьем для органического синтеза разнообразных ценных продуктов. Перспективным способом получения рицинолевой кислоты является ферментативный гидролиз касторового масла, позволяющий проводить процесс гидролиза в мягких условиях: в интервале температур 35–45 °C и без повышенного давления. В статье показана возможность ферментативного гидролиза касторового масла липазой из *Candida rugosa* в системах «масло – вода» без эмульгатора. Предложен способ гидролиза в отсутствие эмульгаторов, упрощающий процесс выделения целевого продукта (смеси свободных жирных кислот с преобладанием рицинолевой кислоты) и соответственно технологию процесса. Применяемый катализатор обеспечивает экологическую безопасность процесса. В результате экспериментального подбора условий гидролиза достигнут выход жирных кислот 47 %.

Ключевые слова: касторовое масло, рицинолевая кислота, ферментативный гидролиз, липаза из *Candida rugosa*.

Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В., Рубанов А.Е., Трусов Л.И., Ечевский Г.В.

Влияние содержания металла на поведение катализатора Pt/SAPO-31 в гидропревращении подсолнечного масла 66

Показана возможность использования катализаторов на основе Pt/SAPO-31 для одностадийного, в отличие от промышленного двухстадийного, превращения растительного масла в компоненты низкозастывающего дизельного топлива. Изучено влияние содержания металла (0,5–2 мас.% Pt) в катализаторе на его физико-химические и каталитические свойства.

on MgO in the decarboxylation reaction of biodiesel model compound (pentanoic acid) and the effect of modifying additives on the stability of magnesium-containing catalysts. The process was carried out under an inert atmosphere at a temperature of 350 °C and a pressure of 0,50 MPa. It is shown if to increase the MgO calcination temperature up to 1200 °C and to introduce the stabilizing additives (Al_2O_3 , SiO_2 and ZrO_2) than deactivation is mainly due to the formation of carbonates and insoluble salts of magnesium, due to which these catalysts are more promising in terms of the possibility of regeneration.

Keywords: decarboxylation, bio-oil, pentanoic acid, magnesium-containing catalysts, basic oxides, stability and decontamination.

Gamayurova V.S., Zinovieva M.E., Chan.T.T. Huong

Features of enzymatic hydrolysis of castor oil 61

A ricinoleic acid is produced by hydrolysis of a castor oil. A ricinoleic acid is used in medicine, veterinary medicine and as feed for organic synthesis of various valuable products. A promising way to obtain ricinoleic acid is enzymatic hydrolysis of castor oil, allowing to carry out the hydrolysis in mild conditions in the temperature range 35–45 °C, and without high pressure. The possibility of enzymatic hydrolysis of castor oil by lipase from *Candida rugosa* in the system «oil – water» without emulsifier is shown in the article. The method of hydrolysis in the absence of emulsifiers, which simplifies the process of separation of the expected product (a mixture of free fatty acids with a predominance of ricinoleic acid) and therefore process technology are offered. The used catalyst provide the environmental safety of the process. As a result of the pilot selection of hydrolysis conditions the 47 % yield of fatty acids was achieved.

Keywords: castor oil, ricinoleic acid, enzymatic hydrolysis, lipase from *Candida rugosa*.

Smirnova M.Yu., Kihtyanin O.V., Rubanov A.E., Trusov L.I., Echevsky G.V.

Influence of the metal content on the behavior of the catalyst Pt/SAPO-31 in sunflower oil hydro-conversion 66

The possibility of using the catalysts Pt/SAPO-31 for single-step, in contrast to the industrial two-stage, conversion of vegetable oil to components of waxy diesel. The effect of metal content (0,5–2 wt.% Pt) in the catalyst on its physico-chemical and catalytic properties is studied. It was found that the decrease of catalyst activity during the reaction occurs regardless of the

Обнаружено, что в ходе реакции вне зависимости от содержания платины происходит уменьшение активности катализаторов, что проявляется в снижении их изомеризирующей способности и появлении кислородсодержащих соединений в продуктах реакции. Физико-химические свойства катализаторов Pt/SAPO-31 исследованы методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, хемосорбции водорода и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что ухудшение каталитических свойств обусловлено отравлением кислотных центров и снижением активной поверхности металлического компонента. Продемонстрированы возможные пути повышения стабильности работы образцов Pt/SAPO-31 в гидропревращении растительного масла.

Ключевые слова: биодизель, биогазойль, гидроконверсия, подсолнечное масло, SAPO-31.

Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Тузиков Ф.В., Яковлев В.А.
Разработка технологии получения пористых углерод-кремнеземных композитов и углеродных материалов из рисовой шелухи, исследование их текстурных и дисперсных характеристик..... 72

Предложен метод утилизации рисовой шелухи (РШ), трудноперерабатываемого отхода производства риса-сырца, заключающийся в карбонизации РШ в реакторе кипящим слоем катализатора. Зольный остаток, образующийся после карбонизации при 465–600 °С представляет собой углерод-кремнеземный нанокompозитный материал (C/SiO₂) с содержанием SiO₂ 58,7–81,8 вес.%, удельной поверхностью $S_{\text{BET}} = 152\text{--}232 \text{ м}^2/\text{г}$. При выщелачивании SiO₂ фтористоводородной кислотой получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью 165–494 м²/г и содержанием SiO₂ менее 1%. Данные материалы исследованы методами МУРР, ПЭМ и рентгеновской дифракции. Впервые получена информация о размерах частиц SiO₂ в углерод-кремнеземных нанокompозитах. Установлено, что повышение температуры карбонизации от 465 до 600 °С приводит к увеличению средних размеров частиц кремнезема от 5,5 до 8,1 нм. Показана перспективность развития методики определения размеров частиц кремнезема в углеродной матрице методом МУРР для целенаправленного дизайна пористых углеродных материалов с заранее заданными свойствами. Метод карбонизации РШ в кипящем слое катализатора является одним из наиболее перспективных в плане переработки РШ в C/SiO₂ нанокompозиты и пористые углеродные материалы с применением подходов темплатного синтеза.

Ключевые слова: МУРР, рисовая шелуха, кипящий слой, углеродные материалы, углерод-минеральные композиты.

content of platinum, this is manifested in a decrease in their ability to isomerize and the emergence of oxygenates in the reaction products. The physico-chemical properties of the catalysts Pt/SAPO-31 are studied by IR-spectroscopy of adsorbed pyridine, hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy. It is shown that the deterioration catalytic properties is due to poisoning of acid sites and reduction of the active surface of the metal component. There are demonstration of the ways to improve the stability of the samples Pt/SAPO-31 in hydro conversion of vegetable oil.

Keywords: biodiesel, biogazoyl, hydroconversion, sunflower oil, SAPO-31.

Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Tuzikov F.V., Yakovlev V.A.
Development of technology for production of porous carbon-silica composites and carbon materials from rice husks and study their texture and dispersion characteristics..... 72

Rice hulls (RH) is a paddy rice waste product difficult to recycle. The method of RH carbonation in a fluidized bed reactor with a catalyst developed as a way of RH utilization. The ash formed after carbonization at 465–600 °C is carbon-silica nanocomposite material (C/SiO₂) containing SiO₂ 58,7–81,8 weight.% and specific surface $S_{\text{BET}} = 152\text{--}232 \text{ м}^2/\text{г}$. The porous carbon material with a specific surface area 165–494 м²/г and SiO₂ content less than 1% were received during leaching SiO₂ by hydrofluoric acid. These materials were characterized by SAXS, TEM and X-ray diffraction. Information about the size of SiO₂ particles in the carbon-silica nanocomposites is obtained for the first time. It is found that increases in temperature carbonization from 465 to 600 °C leads to an increase in average size of silica particles from 5,5 to 8,1 nm. It is shown the promise for the development of methods for determining the size of the silica particles in a carbon matrix by SAXS for targeted design of porous carbon materials with predetermined properties. The RH carbonation method in a fluidized bed of catalyst is one of the most promising in terms of processing in RH C/SiO₂ nanocomposites and porous carbon materials using approaches template synthesis.

Keywords: SAXS, rice husks, fluidized bed, carbon materials, carbon-mineral composites.

UDK 66.094.258.097 :
: 547.217.4 : 546.9'289'811

***n*-DECANE DEHYDROGENATION ON BIMETALLIC PtSn AND PtGe CATALYSTS PREPARED BY DIP-COATING**

© 2013 г. **A.D. Ballarini,
S. de Miguel, A. Castro,
O. Scelza**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE),
Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral,
CONICET, Santa Fe, Argentina

1. Introduction

The production of olefins is very important in the petrochemical and petroleum refining industries due to their application in several processes. One of the main sources of olefins is the thermal cracking of the petroleum crude (mainly for ethylene and propylene production) and, more recently, through catalytic processes. Taking into account the important demand of olefins, mainly those used for the production of polymers and fuel additives, and the high cost of thermal cracking equipment, there is an increasing interest in the development of new catalytic technologies to obtain high yield to olefins.

The tensioactive industry has become very important as well, since dodecylbenzene was found to have better properties than soaps. These detergents were initially produced by alkylation of benzene with tetramers of propene (mainly a mixture of C₁₀–C₁₂ highly branched olefins) followed by sulfonation and neutralization with NaOH. This process decayed when evidence on the lack of biodegradability of these detergents was found [1–3]. From this finding, a new process appeared in the mid 60's, the production of sodium alkylbenzenesulfonate. This compound has an aliphatic linear chain of C₁₀–C₁₄ [3, 4] which allows a fast biodegradation. These biodegradable detergents are synthesized by alkylation of benzene with linear α -mono-olefins of C₁₀–C₁₄. Taking into account the above mentioned characteristics, the production of these biodetergents at industrial scale was successful, thus displacing the preceding technologies. In this way the production of linear alkylbenzene or linear alkylbenzene sulfonate (LAB or LABS) increased significantly [3, 4].

This paper studies the production of 1-decene from the *n*-decane catalytic dehydrogenation using structured catalysts. For this purpose the catalyst must contain a dehydrogenating function, which is given by a noble metal (in our case Pt), though this component has hydrogenolytic properties, undesirable lateral process. In order to inhibit the hydrogenolytic capacity of the noble metals, an inactive second metal component, such as Sn or Ge, is added [5–11], to enhance the selectivity to olefins. γ -Al/ α -Al (layers of γ -Al₂O₃ deposited on the periphery of the α -Al₂O₃ nucleus) was used as a support. It is known that γ -Al₂O₃ has acidic sites which catalyze the undesirable lateral reactions like cracking, isomerization and polymerization. The metallic function is responsible for the dehydrogenation capacity, while aromatization takes place through a bi-functional mechanism [8]. In this type of catalyst an acidic alumina has been used, but with the simultaneous addition of an alkaline metal (like Li) to poison the acidic sites so as to decrease the cracking capacity [8] and enhance the selectivity to olefins.

The increased importance of catalysts prepared by coating [12] is due to the advantages derived from the good mass and heat transfer [13] which increase the energetic efficiency and the heat recovery [14]. According to the literature, there are different procedures for coating which include washcoating [15–18], dip-coating [17–31], spraying [16], plasma spraying [19, 26], granulation [27], deposition without electrodes [30], coating based on polymers [31], chemical vapor deposited layers (CVD) and physical vapor deposited (PVD) layers [17]. In all cases the objective of this work is related with the production of a uniform thin layer, with both high thermal resistance and specific surface area, free of crack and capable of maintaining the integrity and durability of the system substrate/coating under the operation conditions.

Ballarini A.D., de Miguel S., Castro A., Scelza O. – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Santiago del Estero 2654, (S3000A0J) Santa Fe, Argentina. Ph.: +54-342-455-5279. Fax: +54-342-453-1068.
*E-mail: aballa@fiq.unl.edu.ar

The catalysts preparation is carried out by an efficient and simple method to achieve the washcoating on a very complex and spherical geometry. The methodology involves the use of fewer number of elements, what represents an economical advantage, with respect to the catalytic formulations reported in patents [32–35]. The supports consisted of a thin layer of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10–20 μm of thickness) deposited on non-porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ spheres (support named $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$). This support was prepared by the dip-coating method using boehmite gel for the coating. Besides, the incidence of the dip-coating preparation method on the activity, selectivity and yield of bimetallic PtSn and PtGe supported on $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$ in the selective *n*-decane dehydrogenation to 1-decene were studied.

Furthermore, the effect of the second metal loading added to Pt (Sn — 0.3 or 0.5 wt.%, and Ge — 0.18 or 0.3 wt.%) on the catalytic properties was analyzed. The effect of the Li addition to $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$ was also explored. Finally, a correlation between the physicochemical properties and the catalytic behavior in *n*-decane selective dehydrogenation was obtained by means of different characterization techniques, such as XRD, TPR, hydrogen chemisorption, test reactions of the metallic phase, XPS and TPO for carbon determination.

2. Experimental

2.1. Preparation of the supports: $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$ and $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}\text{-Li}$

A layer of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was deposited on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ CERALOX (substrate) with the following characteristics: bulk density — 0.83 $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, mean sphere diameter — 0.95 cm, specific surface area (S_{BET}) — 4.70 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, mean pore size — 1.44 nm. The deposition of a thin layer of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the substrate included the following steps:

1) pretreatment of the support. A thermal treatment at 500 °C in air for 3 h to stabilize the phase. This thermal treatment was followed by a chemical one using HCl_{aq} (1N for 24 h) in order to develop surface rugosity, which favoured the adherence and stability of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers. The ratio between the volume of aqueous HCl solution and the mass of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was 1.4 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$. After this treatment the substrate was washed with distilled water in order to eliminate chlorine. Then the sample was submitted to a drying step at 120 °C for 12 h and finally calcined at 500 °C for 3 h;

2) preparation of the boehmite gel. The gel consisted of aggregates of the charged colloid particles producing a uniform network [24]. The boehmite gel (in nitric acid media) was prepared using the commercial boehmite

Disperal P2, the concentration of boehmite being 10 wt.% and that of HNO_3 equal to 0.2N;

3) deposition of boehmite on the substrate. For this purpose, the dip-coating method was used. The spheres of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were introduced in a rotating (80 rpm) cylindrical vessel. The cylindrical wall and the base of this vessel were made with a mesh of steel (Fig. 1). The vessel with the spheres was introduced into the boehmite gel maintaining the rotation for 1h. This procedure was repeated two times in order to increase the thickness of the deposited layers. After the deposition of the layers of boehmite, the vessel was retired from the gel with a rate of 0.015–0.02 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Then the vessel was suspended until finishing the drip of the gel. The spheres were dried with air flow in two steps: one at slow drying rate (5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ of air flow) for 0.5 h at high temperature (50 °C) and the other with a fast drying rate (10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ of air flow) for 0.5 h at low temperature (30 °C);

4) thermal treatments of the samples. This treatment is carried out in order to transform the deposited boehmite into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [36]. The substrate covered by a layer of boehmite was dried at 120 °C for 12 h and then calcined at 500 °C. The resulting specific surface area of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer was 282 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and the thickness of layers was about 10–20 μm .

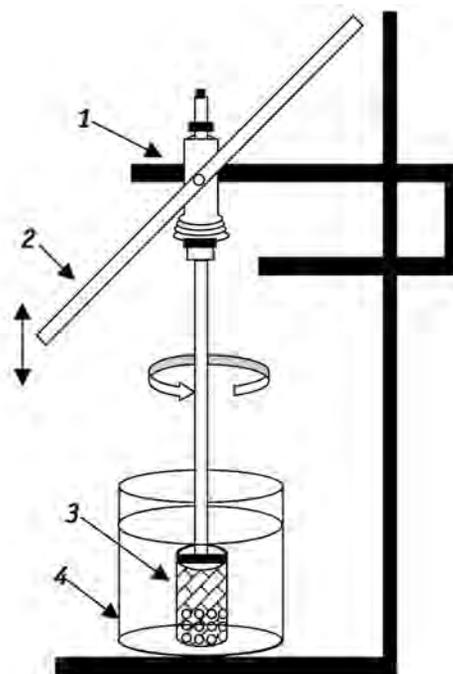


Fig. 1. Diagram of equipment for the deposition of «Coating»:

1 – mechanical stirrer, 2 – lever to up and down the basket, 3 – rotating metallic basket, 4 – gel containment vessel

The γ -A/ α -A-Li (0.1 wt.%) support was prepared by doping γ -A/ α -A with an aqueous solution of LiOH (Aldrich, 99 %) so as to obtain a final Li loading of 0.1 wt.%. The ratio of Li solution volume to mass of support was 1.4 ml·g⁻¹. After impregnation the sample was dried at 120 °C and finally calcined at 500 °C for 3 h.

2.2. Preparation of Pt(0.3 wt.%) / γ -A/ α -A

The monometallic Pt catalyst was prepared by immersion of the spheres of the substrate with the layers of γ -Al₂O₃ deposited on the periphery of α -Al₂O₃ into an aqueous solution of H₂PtCl₆. The concentration of the H₂PtCl₆ (Aldrich, 99%) solution was such as to obtain the desired Pt loading (0.3 wt.%). The impregnation volume/weight of the support ratio was 1.4 ml·g⁻¹. The impregnation was carried out at room temperature for 6 h. Then the solid was dried at 120 °C for 12 h and finally calcined at 500 °C for 3 h. The monometallic catalyst was called Pt/ γ -A/ α -A.

2.3. Preparation of PtSn(0.3 or 0.5 wt.%) / γ -A/ α -A and PtGe(0.18 or 0.3 wt.%) / γ -A/ α -A catalysts

Bimetallic Pt(0.3 wt.%)Sn(0.3 or 0.5 wt.%) catalysts were prepared by successive impregnation of the corresponding support (γ -A/ α -A) with an aqueous solution of H₂PtCl₆, dried at 120 °C for 12 h and then impregnated with hydrochloric solution (1.2M) of SnCl₂. Bimetallic Pt(0.3 wt.%)Ge(0.18 or 0.3 wt.%) catalysts were also prepared by successive impregnation of the corresponding support with an aqueous solution of H₂PtCl₆, dried at 120 °C for 12 h and then impregnated with a hydrochloric solution of GeCl₄. In both cases, the impregnations were carried out at room temperature for 6 h, the impregnating volume/support weight ratio being 1.4 ml·g⁻¹ and the concentrations of the impregnating solutions of the Pt, Sn and Ge precursors were such as to obtain the desired Pt, Sn and Ge contents. After impregnation, samples were dried at 120 °C for 12 h, and calcined in air at 500 °C for 3 h. It must be noted that the Sn contents were equimolar with those corresponding to the Ge contents. The bimetallic catalysts were called PtSn(0.3 or 0.5) / γ -A/ α -A and PtGe(0.18 or 0.3) / γ -A/ α -A.

2.4. Support characterization

The support characterizations were carried out by determining the textural characteristics of the substrates and the deposited layers. X-ray diffraction, SEM measurements and TPD of pyridine were also used.

The specific surface area (S_{BET}) and the mean ratio pore size of both the substrate and the deposited layer were

obtained using an Accusorb 2100E Micromeritics equipment. The samples were first outgassed at 200 °C for 2 h at 10⁻⁴ mm Hg. The dead volume of the equipment was determined with helium (AGA, 99.999 %) at the temperature of liquid nitrogen. The isotherms were measured at 77 K using nitrogen as adsorbate in the range of pressure between 35 and 150 mm Hg, and the S_{BET} was obtained by linearizing the BET equation.

The samples (powders) were analyzed in a Shimadzu X-ray diffractometer using a CuK α radiation, voltage 30 kV, current of 30 mA, opening of divergence and dispersion of 2°, and a continuous scanning. The XRD pattern was taken between 10 and 80°. The diffraction lines were compared with the standard JCPDS in order to identify the detected species.

The uniformity of the layers deposited by coating was determined by scanning electronic microscope (SEM) using a JSM-35C JEOL equipment, connected to a SemAfore acquisition system of digital images operated at 2 kV. Samples were covered with a gold film (deposited by sputtering with an evaporator VEECO, model VE-300, operated in argon atmosphere) before the analysis. The measurements were carried out under the mode of secondary electrons image, using 20 kV as an acceleration voltage.

For the TPD of pyridine experiments, the sample (0.200 g) was previously impregnated with an excess of pyridine (Merck, 99.9 %) for 4 h. The excess of pyridine was eliminated under vacuum at room temperature to obtain a dried powder. Then the samples were put into a quartz reactor and a nitrogen flow of 40 ml·min⁻¹ was passed through the bed. The pyridine weakly adsorbed was eliminated at 110 °C for 2 h. Then the sample was heated from 110 °C up to 500 °C at a heating rate of 10 °C·min⁻¹. The amount of desorbed pyridine during the TPD experiments was measured by connecting a FID detector in the exhaust of the reactor. In the same way, the TPD of pyridine was measured on the commercial γ -Al₂O₃ CK 300.

2.5. Characterization of the metallic phase

The characteristics of the metallic catalysts were determined by test reactions: cyclohexane (CH) dehydrogenation (CHD) and cyclopentane (CP) hydrogenolysis (CPH); hydrogen chemisorption, temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The tests reactions of the metallic phase were carried out in a differential flow reactor with H₂/CH and H₂/CP molar ratios of 26 and 22, respectively. The temperature was 400 °C for the first reaction and 500 °C for the second one. The reaction products were analyzed by gas chromatography with a Chromosorb column and a FID detector. The

catalysts were previously reduced at 500 °C under flowing hydrogen (60 ml·min⁻¹). The activation energies were obtained from slope of the curve $\ln R^0$ vs $1/T$ (T — temperature, K). R^0 was calculated from the conversion obtained at three different temperatures. The sample mass was chosen to obtain a conversion less than 5 %, condition in which the reactor can be considered as a differential one.

Hydrogen chemisorption measurements were made in a volumetric equipment. The sample weight used in the experiments was 0.300 g. The sample was outgassed at room temperature, heated under flowing H₂ (60 ml·min⁻¹) from room temperature up to 500 °C, and then kept at this temperature for 2 h. Then, the sample was outgassed under vacuum (10⁻⁴ mm Hg) for 2 h. After the sample was cooled down to room temperature (25 °C), the hydrogen dosage was performed in the range of 25–100 mm Hg. The isotherms were linear in the range of used pressures. The amount of chemisorbed hydrogen was calculated by extrapolation of the isotherm to pressure zero.

Temperature-programmed reduction (TPR) experiments were carried out in a quartz flow reactor. The samples (0.500 g) were heated at 6 °C·min⁻¹ from room temperature up to 800 °C. The reductive mixture, H₂ (5 % v/v)–N₂ was fed to the reactor with the flow rate of 10 ml·min⁻¹. Catalysts were previously calcined *in situ* at 500 °C for 3 h with an air flow rate of 160 ml·min⁻¹.

XPS measurements were carried out in a SPECS spectrometer, which operates with an energy power of 50 eV (radiation MgK α , $h\nu = 1253.6$ eV for PtSn or radiation AlK α , $h\nu = 1486.6$ eV for PtGe). The pressure of the analysis chamber was kept at 4·10⁻¹⁰ mm Hg. Samples were previously reduced in hydrogen at 500 °C for 3 h. Binding energies (BE) were referred to the C1s peak at 284.9 eV. The peak areas were estimated by fitting the experimental results with Lorentzian-Gaussian curves by using CASA XPS software.

To quantify the carbonaceous deposits, the profiles of temperature-programmed oxidation (TPO) on catalysts before and after the *n*-decane dehydrogenation reaction were determined using the thermogravimetric analysis (TGA) technique. The experiments were carried out on the SDTA Mettler STAR^c. Fresh (used as a reference) and used catalysts were stabilized under nitrogen flow at 250 °C for 1 h before starting the experiments of TPO. The samples (0.010 g) were heated at 5 °C·min⁻¹ from 250 to 500 °C under air flow.

2.6. Catalytic test in *n*-decane dehydrogenation

The catalysts (0.500 g) were tested in the *n*-decane dehydrogenation reaction in a continuous flow reactor at

465 °C and 0.1 MPa. The reactor was fed with a mixture of H₂ and C₁₀H₂₂ (molar ratio H₂/C₁₀H₂₂ = 4) using a LSVH = 40 h⁻¹. Prior to the reaction, samples were reduced with hydrogen at 500 °C for 3 h. The reaction products were analyzed along the reaction time using a GC chromatograph with a FID detector coupled to a PONA column. The reaction products detected by chromatographic analysis were:

- 1) gaseous products (C_{<5});
- 2) light paraffins (C₅–C₉) produced by cracking reactions (< C₁₀);
- 3) 1-decene or α -C₁₀ monolefins;
- 4) other mono-olefins (positional isomers, conjugated and non-conjugated diolefins, *n*-dienes, *n*-trienes, excluding 1-decene (C₌₁₀);
- 5) non-linear hydrocarbons (this group includes: iso-paraffins, iso-olefins, cyclization products, aromatics, alkyl aromatics, etc.). In all cases the liquid yield (C_{<5}) ranged between 98 and 99 % (C_{i-c10}).

The *n*-decane conversion was calculated as the sum of the chromatographic areas of all products (except H₂) affected by the corresponding response factors. The selectivity to different groups of products (S_j) was defined as follows:

$$S_j = n_j / \Sigma n_j,$$

where n_j is the number of moles of product j ; Σn_j is the total number of moles of the products (except H₂).

The yield to 1-decene ($Y_{1\text{-decene}}$) was defined as:

$$Y_{1\text{-decene}} = X \cdot S_{1\text{-decene}}$$

where X is the total conversion; $S_{1\text{-decene}}$ is the selectivity to 1-decene.

Conversions, selectivities and yields were calculated at different reaction times (10–120 min). It is worth noticing that even though the catalysts were tested at conversions between 2 and 13 %, no important selectivity changes were obtained at different conversions.

3. Results and discussion

3.1. Support characterization

Fig. 2 shows the microphotography of the transversal section of α -Al₂O₃ covered by layers of γ -Al₂O₃ (γ -A/ α -A). The thickness of the γ -Al₂O₃ deposited layers was about 10–20 μ m. Besides, the S_{BET} of the substrate and the deposited layer by coating were determined, being 4.70 and 282 m²·g⁻¹, respectively. In order to verify the deposition of layers of gamma alumina, a XRD determination after the thermal treatment at 500 °C was made and the spec-

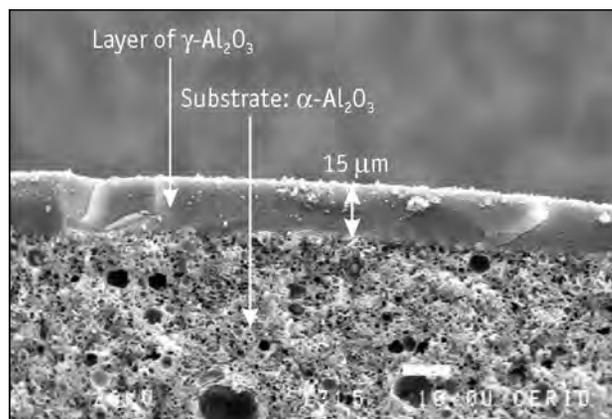


Fig. 2. Transversal section of a α - Al_2O_3 sphere with the γ - Al_2O_3 layers deposited by dip-coating. Sample γ -A/ α -A

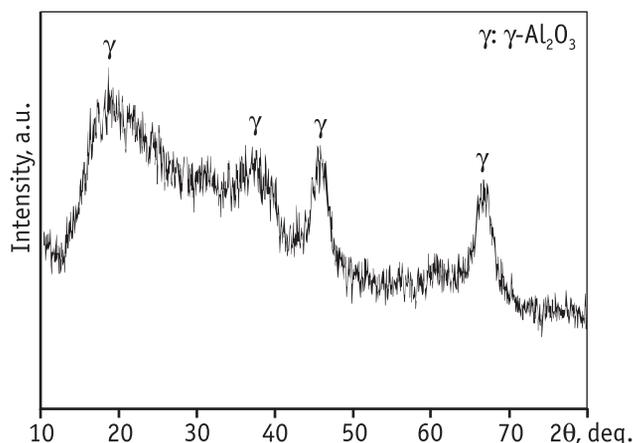


Fig. 3. XRD spectrum of the deposited γ - Al_2O_3 layers

trum is shown in Fig. 3. It can be only observed the characteristic lines of γ - Al_2O_3 (File № 10-0425). The presence of other transition alumina could be possible. To verify the layer stability, the adherence of the alumina layer on the supports has been evaluated too. The ultra-sonic test in hydrocarbon media [37] has resulted in a loss of weight of about 0.5–0.7 % of the original weight of the deposited layers.

The Li-doped support (γ -A/ α -A-Li) was obtained by impregnation of γ -A/ α -A with a salt of the alkali metal. On the doped and undoped supports the acidic properties were determined by TPD of pyridine (TPDP). Fig. 4 shows the TPDPs for γ - Al_2O_3 CK 300, γ -A/ α -A and γ -A/ α -A-Li. The low acidity of γ -A/ α -A could be due to the fact that γ -A (deposited on α -A) is produced by the thermal decomposition of boehmite [$\text{AlO}(\text{OH})$] at 500 °C, and it is probable that under these treatment conditions a complete dehydroxilation is not reached, thus producing a γ - Al_2O_3 with low acidity. This effect can explain the low difference in the acidity between γ -A/ α -A and

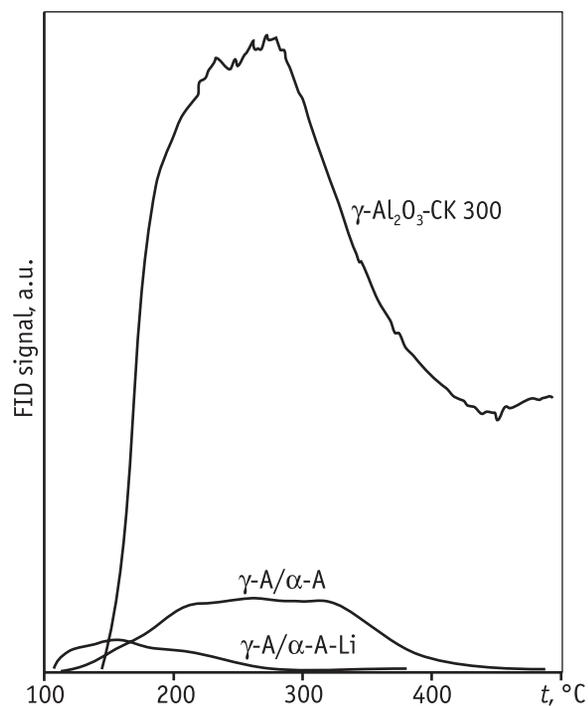


Fig. 4. TPD of pyridine for different samples (layers of γ -A, γ -A-Li and γ - Al_2O_3 CK 300)

γ -A/ α -A-Li. Taking into account these results, the Li addition to γ -A/ α -A can be avoided since it does not modify the acidity of the support in a way that it could decrease the undesirable lateral reaction of coking and polymerization in an important magnitude.

3.2. PtSn catalysts characterization

The study of the metallic phase of Pt and PtSn catalysts supported on γ -A/ α -A was first carried out by TPR. Fig. 5, *a* shows the TPR profiles of PtSn (0.3 and 0.5 wt.%) catalysts previously calcined at 500 °C as well as those of the supported monometallic catalysts (Pt and Sn). The Pt/ γ -A/ α -A catalyst shows two reduction peaks, one at 250 °C which can be assigned to Pt oxide reduction, and another one with a lower intensity placed at 400 °C, that could be attributed to different Pt-oxochlorinated species [38]. The Sn(0.5 wt.%)/ γ -A/ α -A catalyst displays a broad peak placed at temperatures higher than 450–500 °C. In the study of PtSn/ γ -A/ α -A catalysts, it is observed that when Sn is added to Pt/ γ -A/ α -A catalyst the main reduction peak is shifted to higher temperatures (250–280 °C) and the peaks are broader when the Sn loadings are higher. The broadening of the first peak could be due to a co-reduction of both metals or alloy formation. Moreover, a second broad reduction peak at $T > 450$ °C can be observed in PtSn catalysts, which can mainly be at-

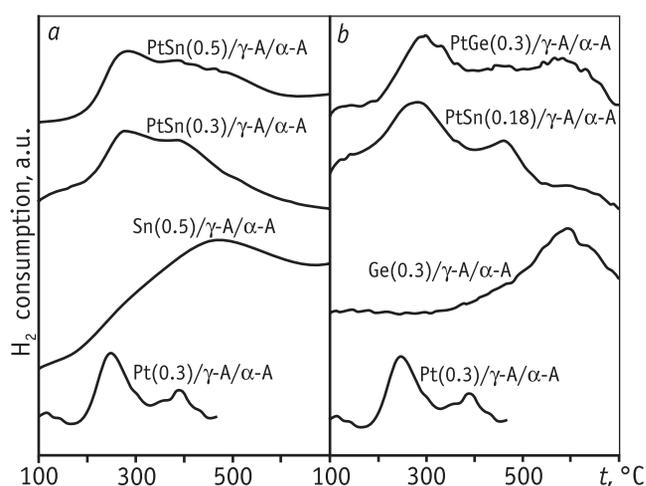


Fig. 5. TPR profiles of PtSn(0.3 and 0.5 wt.%) (a) and PtGe(0.18 and 0.3 wt.%) catalysts supported on γ -A/ α -A. TPR of monometallic ones are added as reference

tributed to the reduction of Sn oxidized species stabilized on the support.

Besides, the test reactions of the metallic phase, cyclohexane dehydrogenation (CHD, structure-insensitive reaction [39, 40]) and cyclopentane hydrogenolysis (CPH, structure-sensitive reaction [41–44]) were performed in order to study the state of the metallic phase. It should be noted that Sn is inactive for the above mentioned reactions. Table 1 shows the values of the initial reaction rate of CHD (R_{CH}^0) and CPH (R_{CP}^0), the activation energy in CHD and the chemisorbed hydrogen (V_{H_2}) for the different catalysts. It can be observed that the addition of increasing amounts of Sn to Pt/ γ -A/ α -A catalyst produces the consequent decrease of the dehydrogenating activity, according to the decrease of R_{CH}^0 . It must also be indicated that the Sn addition to Pt does not lead to a significant modification of the activation energy of CHD. This behavior would indicate that there is no important electronic modification of Pt by Sn. It is also observed that the

Sn addition to Pt markedly decreases the hydrogenolytic capacity of the metallic phase. Taking into account that this is a structure-sensitive reaction, which needs the ensemble of several Pt atoms, it can be concluded that the decrease of the CPH rate by the Sn addition to Pt is due to a geometric effect of Sn species on Pt ones (dilution or blocking). The decrease of the chemisorbed hydrogen by the Sn addition to the monometallic catalyst would also indicate a geometric effect.

In order to study in more detail the state of the metallic phase, XPS measurements were carried out on samples previously reduced in hydrogen at 530 °C. The experiments were performed on PtSn(0.5 wt.%)/ γ -A/ α -A (level Sn 3d). In the XPS spectra of the Pt 4d level for PtSn/ γ -A/ α -A, a doublet can be observed at 313.5 and 314 eV corresponding to zerovalent Pt [44]. The XPS spectrum of Sn 3d presents two peaks, as shown in Fig. 6. The first peak at 483.0 eV can be attributed to Sn(0) while the second peak at 485.8 eV can be assigned to Sn(II–IV) species. It must be noted that the difference of binding energies (BE) between Sn(II) and Sn(IV) is very small [44]. Hence, it is not possible to discriminate these species from XPS results. Table 2 shows that the percentage of Sn(0)

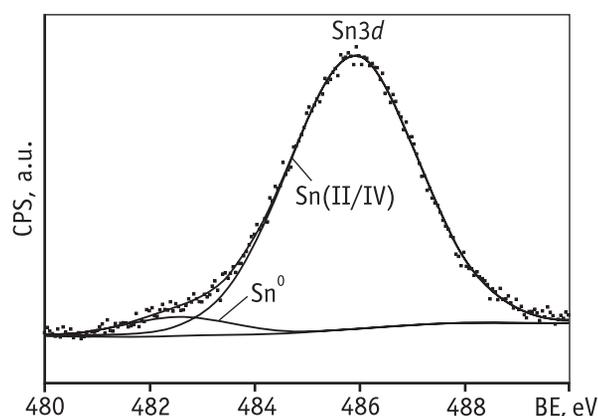


Fig. 6. XPS signals of Sn3d in the PtSn(0.5)/ γ -A/ α -A catalyst

Table 1

Initial reaction rates in CHD and CPH, activation energy of CHD and chemisorbed hydrogen for Pt, PtSn and PtGe catalysts supported on γ -A/ α -A

Catalyst	Initial reaction rates, mol/(h-g catal.)		Activation energy in CHD, kJ/mol	Chemisorbed hydrogen (V_{H_2}), ml H ₂ STP/g catal.
	R_{CH}^0 (400 °C)	R_{CP}^0 (500 °C)		
Pt	67.6	3.00	25	4.6
PtSn(0.3)	33.0	0.70	19	2.0
PtSn(0.5)	9.9	0.05	21	2.2
PtGe(0.18)	30.4	0.07	54	1.4
PtGe(0.3)	15.9	0.05	50	1.7

Table 2

Binding energies, bulk and XPS surface atomic Sn/Pt and Ge/Pt ratios for the different samples supported on γ -A/ α -A

Catalyst	Binding energies (BE), eV		Atomic ratios (Sn/Pt or Ge/Pt)	
	Sn $3d_{5/2}$	Ge $3d_{5/2}$	Bulk	Surface
PtSn(0.5)	483.0 Sn $^{\circ}$ (4 %) 485.8 Sn(II/IV) (96 %)	–	2.8	5.4
PtGe(0.3)	–	28.5 Ge $^{\circ}$ (58 %) 30.4 Ge(II/IV) (42 %)	2.8	4.2

calculated from XPS experiments was 4 % for this catalyst and the Sn/Pt surface atomic ratio was 5.4, which indicates a surface Sn enrichment of the metallic phase since the atomic Sn/Pt bulk ratio was 2.7.

XPS results confirm that the metallic phase of these PtSn/ γ -A/ α -A catalysts appears to be composed by free Pt(0) particles, Pt particles blocked and/or diluted by Sn, a small concentration of alloyed particles and oxidized Sn particles stabilized on the support. These results are in agreement with the ones obtained from reaction tests, hydrogen chemisorption and TPR. Moreover, it must be indicated that for these bimetallic catalysts, a fraction of Sn would be segregated on the surface of the metallic phase in a similar way to those supported on γ -Al₂O₃ [46, 47].

3.3. PtGe catalysts characterization

Fig. 5, *b* shows the TPR profiles of PtGe (0.18 and 0.3 wt.%) catalysts supported on γ -A/ α -A previously calcined at 500 °C. The TPR profiles of Pt and Ge supported monometallic catalysts are also shown as reference. In the Ge(0.3 wt.%)/ γ -A/ α -A catalyst, a broad reduction peak with a maximum at about 600–650 °C was found which can be attributed to the reduction of Ge⁺⁴ species [48]. In the case of bimetallic PtGe/ γ -A/ α -A catalysts, the first reduction peak is slightly shifted at higher temperatures with respect to that of the monometallic one. Besides, this peak broadens when the Ge loading increases. This first reduction peak can be attributed to a Pt and Ge co-reduction with probable alloy formation. In the PtGe/ γ -A/ α -A catalyst, a reduction zone can be observed at temperatures where Ge is reduced in the monometallic Ge catalyst. This zone can be assigned to the reduction of Ge species stabilized on the support.

Table 1 shows the values of the initial reaction rate of CHD (R_{CH}^0) and CPH (R_{CP}^0), the activation energy in CHD and the chemisorbed hydrogen (V_{H_2}) for the different catalysts. It should be noted that Ge is also inactive for the above mentioned reactions. When increasing amounts of Ge are added to Pt/ γ -A/ α -A catalyst, an important decrease of the CHD rate is observed with respect to the monometallic ones. An important increase of the activation energy in CHD also takes place, which would indicate an important interaction between Pt and Ge with probable alloy formation with charge transfer from Pt to the promoter. The important decrease of the CPH rate when Ge is added to Pt can be interpreted as the strong decrease of the concentration of Pt ensembles by alloy formation and also by a probable blocking/dilution effect of Ge on Pt sites. In this case, taking into account the increase of the activation energy in the CHD, an alloy formation between Pt and Ge could be considered, in contrast with the results observed for the PtSn/ γ -A/ α -A system. It must be noted that the strong decrease of the CPH rate is simultaneously followed by a strong decrease of the chemisorbed hydrogen. The hydrogenolytic capacity strongly decreases when Sn or Ge loadings increase, these effects being more pronounced for Ge addition. Castro et al. [6] found that the addition of Sn, Ge and Pb to the Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst leads to an important decrease of the hydrogenolytic capacity of the metallic phase.

In this way, for PtGe/ γ -A/ α -A catalyst it is possible to postulate that the metallic surface is composed by alloy particles with low dehydrogenation and hydrogenolytic capacities [48–53], particles of oxidized Ge blocking or diluting the Pt clusters, Ge oxidized species stabilized on the support and probably particles of free Pt(0). The literature [49, 50] indicates that Ge is reduced to Ge(0) in PtGe/Al₂O₃ catalyst and this Ge(0) species would have a strong interaction with Pt and could form alloys or PtGe clusters. In these alloyed particles Ge could increase the electrophilic character of Pt.

Besides, XPS measurements on PtGe(0.3 wt.%)/ γ -A/ α -A (level Ge $3d_{5/2}$) were carried out on samples previously reduced at 530 °C in hydrogen. The XPS spectra of the Pt $4d$ level for this bimetallic catalyst also display the doublet at 313.5 and 314 eV, which corresponds univocally to Pt(0) [44]. The XPS experiments of the Ge $3d_{5/2}$ level showed two peaks at 28.5 and 30.4 eV, respectively, as shown in Fig. 7. The first peak can be assigned to Ge(0) species and the second one to Ge(II–IV). It is to be noted that Ge(II) and Ge(IV) signals cannot be discriminated since the BE of both Ge oxides are very close [44]. From XPS results it was possible to determine the percentage of the reduced

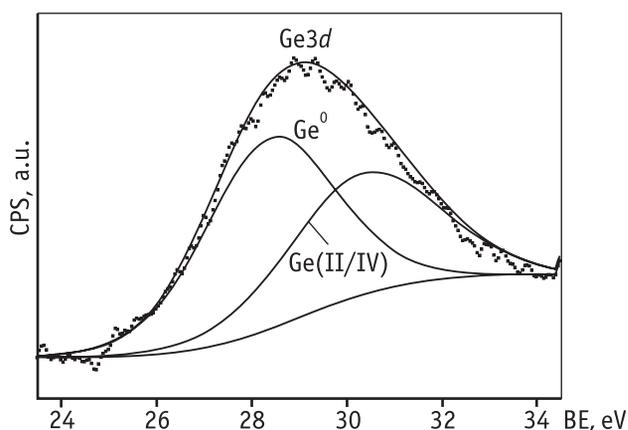


Fig. 7. XPS signals Ge3d in the PtGe(0.3)/ γ -A/ α -A catalyst

and the oxidized species, resulting 58 % for Ge(0) and the remaining value corresponds to Ge(II–IV). Moreover, from Table 2 it can be observed that there is a surface Ge enrichment (surface atomic ratio Ge/Pt = 4.21 and bulk atomic ratio Ge/Pt = 2.8). The results also show the existence of an important amount of Ge(0), which can be alloyed with Pt, together with an important fraction of oxidized Ge, which can be placed both in the metallic phase and on the support. These conclusions confirm the results obtained from test reactions, hydrogen chemisorption and TPR. It should be remarked that PtGe catalysts would show an important fraction of intermetallic alloys, much higher than PtSn.

These latter results are in agreement with those reported in the literature for other supports. Thus, Borgna et al. [51] found that the Ge addition to Pt in catalysts supported on γ -Al₂O₃ produces an increment of the electrophilic character of Pt and it also geometrically modifies the surface Pt with the consequent decrease of the dehydrogenation activity. De Miguel et al. [50] reported that in PtGe/ γ -Al₂O₃ catalysts, small amounts of free Pt would exist and the alloyed phase would be important. Moreover, a certain blocking effect of Pt by Ge was also found.

3.4. Catalytic test in *n*-decane dehydrogenation

Monometallic and bimetallic catalysts (PtSn and PtGe with different Sn or Ge contents) supported on γ -A/ α -A were tested in *n*-decane dehydrogenation at 465 °C using a continuous flow equipment. Fig. 8 shows the initial (X^0) conversion of *n*-decane (at 10 min of the reaction time) and final conversion (X^f) measured at 120 min of reaction time. It can be observed that all the bimetallic catalysts display a better activity than the monometallic one except the PtGe(0.18)/ γ -A/ α -A catalyst which displays a behavior very similar to the monometallic catalyst.

It can also be observed that the PtSn catalysts show a better conversion than the PtGe series. For both catalyst series the *n*-decane total conversion (initial and final ones) is higher when the Sn or Ge loadings increase. Moreover, the apparent increase of the initial activity (*n*-decane conversions) of bimetallic catalysts with respect to the monometallic one can be related to the electronic and/or geometric modification of Pt by Sn or Ge addition. It is expected that in the first steps of the reaction the monometallic catalyst can be more active than the bimetallic ones, but in the first reaction steps the carbon deposition on the monometallic catalyst can be higher than in the bimetallic ones producing a higher catalyst deactivation of Pt (in Pt/ γ -A/ α -A catalyst) with the consequent activity loss. This behavior was found in propane and *n*-butane dehydrogenation using pulse techniques on PtGe and PtSn catalysts supported on doped alumina, spinels of Mg or Zn and catalysts prepared by dip coating [23, 54–62]. According to the results obtained by the characterization of the metallic phase of the bimetallic catalysts, PtGe catalysts would show an important fraction of intermetallic alloys (much higher than PtSn) but a poorer catalytic performance, which could be due to the different alloy concentrations in both catalysts. It must be noted that dehydrogenation reaction is carried out on the surface of platinum and the side reactions of cracking and isomerization are mainly performed by a bifunctional mechanism that involves the acid centers of the catalysts, i.e. on the support and the metallic sites [63]. Only olefins undergo cracking and isomerization reactions.

It can be observed that, the PtSn catalysts chemisorbed more hydrogen than the PtGe ones which is reflected in

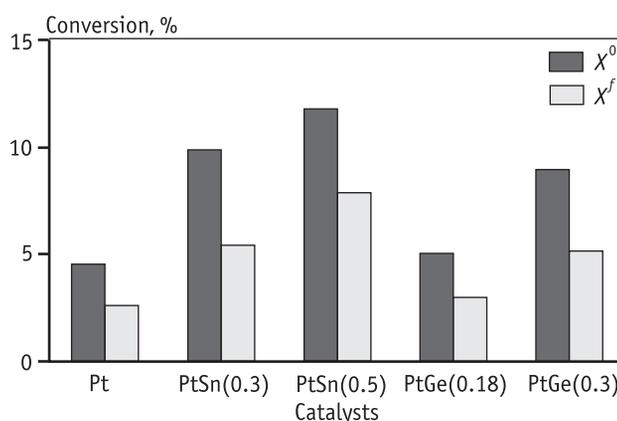


Fig. 8. Initial and final *n*-decane conversion for Pt/ γ -A/ α -A, PtSn(0.3 and 0.5 wt.%) / γ -A/ α -A and PtGe(0.18 and 0.3 wt.%) / γ -A/ α -A

X^0 – initial conversion at 10 min of the reaction time, X^f – final conversion at 120 min

the higher activity (Table 1). Timofeyeva et al. [64, 65] reported that it is probable that at low H_2 chemisorption values, not all Pt centers are capable of adsorbing hydrogen but they show certain activity for the dehydrogenation of large n -paraffins, while for high hydrogen chemisorption values, the fraction of active sites capable of catalyzing this reaction increases. This would explain the difference in activity between these catalysts.

On the other hand, the apparent increase in the initial activity of the bimetallic catalysts with respect to the monometallic one may be related to the modification of the metallic phase of Pt by the second metal (Sn or Ge), either geometrically or by probable alloy formation, which results in a reduced formation of carbonaceous deposits at the beginning of the reaction. With respect to the addition of Ge, this produces an increase in the CH activation energy and a significant reduction of the R_{CH}^0 in CHD reaction indicating electronic and/or geometric modifications of the metallic phase (see Table 1). This could be due to the existence of low amounts of free Pt and the alloyed phase, which would be in higher concentration when Ge is used instead of Sn. Moreover, there would also be coverage of Pt atoms by Ge or by the Pt-Ge particles or alloys, producing both the lower activity of dehydrogenation and the hydrogen chemisorption.

Fig. 9 shows the deactivation parameter DP [DP = $100 \cdot (X^f - X^0)/X^0$, where X^0 is the initial conversion at 10 min of the reaction time and X^f is the final conversion at 120 min of the reaction time] as a function of the carbon content (wt.% C) at the end of the reaction for Pt, PtSn

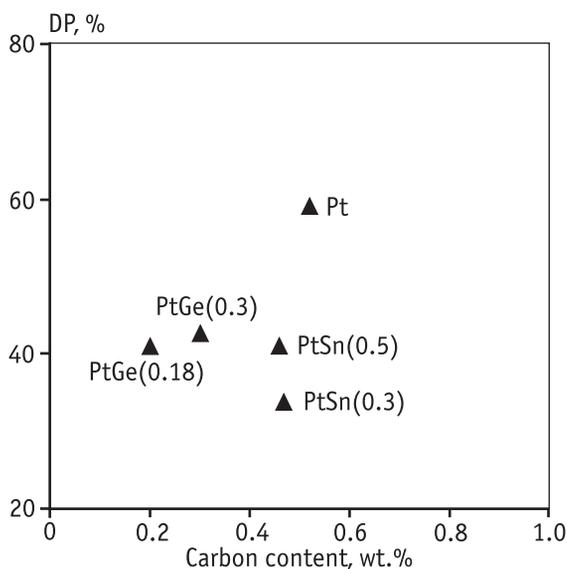


Fig. 9. Relationship between the deactivation and carbon content (measured at the end of the reaction) for Pt, PtSn and PtGe catalysts supported on γ -A/ α -A

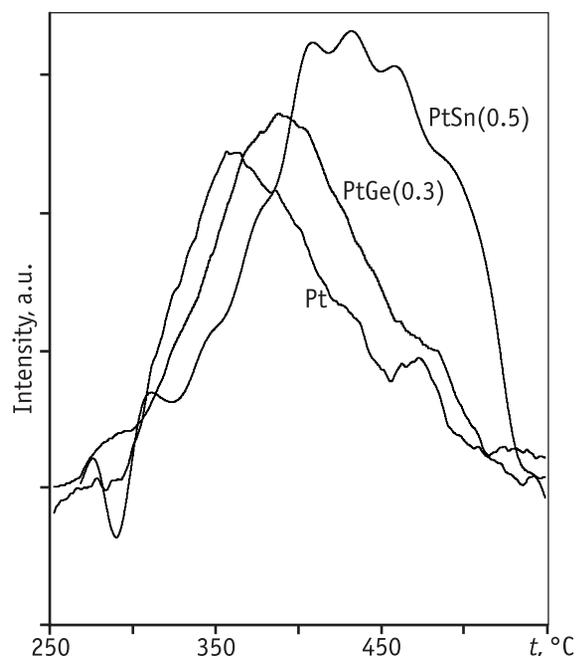


Fig. 10. TPO profiles for catalysts Pt, PtSn and PtGe supported on γ -A/ α -A measured at the end of the reaction

and PtGe catalysts supported on γ -A/ α -A. It can be observed that bimetallic catalysts show a lower deactivation parameter than that of the monometallic one. Besides, it can be noted that PtGe catalysts display a lower carbon deposition than PtSn ones. The latter samples show a lower deactivation than the monometallic one, despite the fact that both catalyst types display a similar carbon deposition. This behavior could be related to a different toxicity and localization of carbon in the bimetallic samples with respect to the monometallic one. Fig. 10 illustrates that the TPO profile for catalyst Pt/ γ -A/ α -A shows a signal at lower temperature than that corresponding to the bimetallic catalysts and this could be attributed to a C deposition on the metallic phase [66–68]. PtSn and PtGe catalysts show that the TPO peak is shifted to higher temperatures, thus indicating a higher C deposition on the support [69–71]. This means that the deactivation depends not only on the coke content but also the nature and localization of the carbon.

The selectivity to 1-decene is a very important parameter, since this compound is one of the reagents for the production of biodegradable detergents. Fig. 11 shows the modification of the selectivity to 1-decene as a function of the reaction time for mono- and bimetallic catalysts. It can be observed that both bimetallic catalyst types are more selective to 1-decene than the monometallic one. Besides, the increase of the Sn loading has a slight effect on the selectivity. In the case of PtGe catalysts it was found

that the selectivity to 1-decene was slightly higher for 0.18 wt.% Ge. However, it must be noted that the selectivities of both bimetallic catalyst series were very similar. One possible explanation about the high selectivity to 1-decene of the bimetallic catalysts (PtSn and PtGe) supported on γ -A/ α -A with respect to the monometallic one would be related to a decrease in the Pt-olefin interaction strength due to the presence of Sn or Ge in the vicinity of Pt, such as it was explained by other authors [9]. In this way, the successive dehydrogenation of monoolefins is decreased since they are rapidly desorbed. Consequently, the second dehydrogenation step would be limited in the bimetallic catalysts, thus being more selective to 1-decene than the monometallic one.

Fig. 12 shows the initial (Y^0) and final (Y^f) yields to 1-decene defined as the product between the conversion and selectivity to 1-decene for mono- and bimetallic catalysts supported on γ -A/ α -A. From these results, it can be

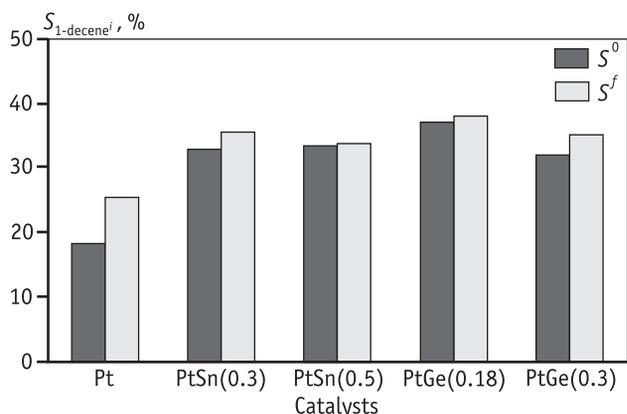


Fig. 11. Initial (S^0) and final (S^f) selectivity to 1-decene for the Pt, PtSn(0.3 and 0.5 wt.%) and PtGe(0.18 and 0.3 wt.%) supported on γ -A/ α -A

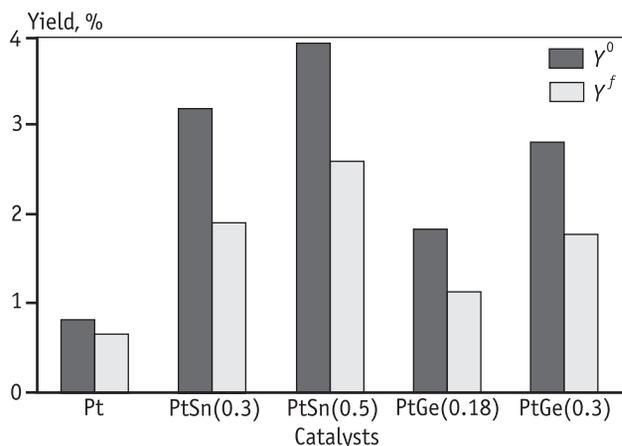


Fig. 12. Initial (Y^0) and final (Y^f) yields to 1-decene for Pt, PtSn(0.3 and 0.5 wt.%) and PtGe(0.18 and 0.3 wt.%) supported on γ -A/ α -A

observed that the best yield to 1-decene is obtained over PtSn(0.5 wt.%) catalysts. PtGe supported catalysts show lower yields than PtSn ones, though in all cases the yields of bimetallic catalysts are higher than that of the monometallic one. It is remarkable that the catalytic performance of these catalysts is comparable to that reported in the patents [32–35].

Fig. 13 shows the average selectivity (along the reaction time) to $C_{<10}$, $C_{=10}$ and C_{i-c10} for mono- and bimetallic catalysts supported on γ -A/ α -A. The selectivity to light paraffins ($S_{C_{<10}}$) or cracking products (Fig. 13, a) for all bimetallic catalysts is lower than that for the monometallic one. The light paraffins can be produced by two different ways: acid route (cracking) or metallic route (hydrogenolysis). As mentioned above, the support (γ -A/ α -A) prepared by dip coating of boehmite has a low concentration of acidic sites in comparison with γ -Al₂O₃ CK-300. This low acidic character of the support would be responsible for the low amount of cracking products. Besides, it must be indicated that Sn or Ge has a poisoning effect on the acidity of the support, mainly Sn [8, 9, 48]. It must be noted that the PtSn catalysts have a lower selectivity than PtGe ones, probably due to the different capacity of

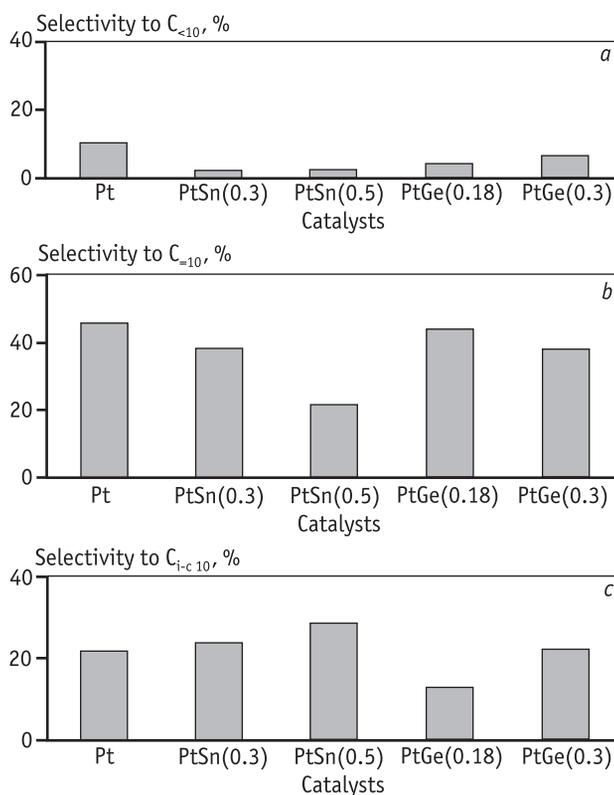


Fig. 13. Mean selectivity values to $C_{<10}$ (a), $C_{=10}$ (b) and C_{i-c10} (c) for Pt, PtSn(0.3 and 0.5 wt.%) and PtGe(0.18 and 0.3 wt.%) supported on γ -A/ α -A

both metals to poison the acidic sites. Analyzing the hydrogenolysis on the metallic sites, the Sn or Ge additions lead to catalysts with lower hydrogenolytic capacity than the monometallic one (see Table 1). Finally, the amount of Sn or Ge added to Pt has a low effect on the $S_{C_{<10}}$.

The selectivity to other monoolefins, diolefins and trienes ($S_{C_{=10}}$) is also shown in Fig. 13, *b*. The monometallic catalyst was more selective than the bimetallic ones, probably due to the fact that Pt improves the adsorption of monoolefins and the subsequent transformation to dienes and more unsaturated hydrocarbons. In this sense, PtSn(0.5 wt. %)/ γ -Al/ α -Al shows the lowest selectivity to $C_{=10}$ of all the other bimetallic catalysts caused by the lower adsorption strength of monoolefins, but it has a high capacity to produce 1-decene. In the case of the PtGe catalyst, it can be observed that when the Ge content increases the selectivity decreases, probably because the adsorption strength is lower when the Ge concentration increases. The selectivity to non-linear hydrocarbons C_{i-c10} includes branched chains, isoparaffins, isoolefins, aromatics, alkyl-aromatics, etc. and it is shown in Fig. 13, *c*. It can be observed that the Sn or Ge addition to the monometallic catalyst increases the selectivity to C_{i-c10} , except for PtGe(0.18). As previously indicated the selectivity values are the average ones and were calculated after 10 min reaction time. During this period, the carbon deposition had an important incidence on the catalytic properties, mainly in the monometallic catalyst. This catalyst displays a high carbon deposition in the first reaction step than the bimetallic one, thus inhibiting a higher degree of isomerization and cyclization reactions than in bimetallic catalysts for reaction times longer than 10 min. It must also be indicated that the Sn addition to Pt/Al₂O₃ catalyst has a promoting effect on the aromatization reaction, as found by Hoang Dang Lanh et al. [72]. These authors observed a similar behavior using bulk Pt-Sn alloys. It is probable that the Ge addition to Pt/Al₂O₃ catalyst has a similar effect than that of the Sn addition, though in a different magnitude. According to Cortéz [73] when the Sn content increases, the conversion of olefins into aromatic compounds also increases and it does not depend on the reaction temperature in the 445–535 °C range.

4. Conclusions

This work is related to a dehydrogenation process of n-decane to obtain α -monoolefins using structured metallic catalysts. This technology includes an efficient method to make the washcoat on a very complex spherical geometry. Moreover, other novelty of the support is that the thermal

transformation of bohemite to gamma alumina leads to a support with a very low acidity, thus avoiding in this sense the addition of Li or other alkali metal to the support what implies an economical advantage. Finally, layered catalysts were obtained with a fewer number of elements in comparison to those mentioned in patents, what represents an economical advantage.

PtSn catalysts supported on γ -Al/ α -Al showed better catalytic performance than the PtGe ones, this being more noticeable at higher Sn loadings. In general, PtGe bimetallic catalysts had a higher selectivity to $C_{=10}$ and produced lower amounts of non-linear chains C_{i-c10} than the PtSn ones.

The authors wish to acknowledge the financial support received from Universidad Nacional del Litoral and ANPCYT-Argentina. They also thank Miguel Torres for his experimental assistance.

References

1. Pujadó P.R. UOP Pacol dehydrogenation process // Handbook of Petroleum Refining Processes: copyrighted material. The McGraw-Hill Companies, Inc., 1986, 1997, 2004.
2. Kocal J.A., Vora B.V., Imai T. // Appl. Catal. A: General. 2001. Vol. 221. P. 295–301.
3. Gattuso M.N., Vora B.V., Imai I. // Chem. Age of India. 1996. Vol. 6. P. 37.
4. Growth in household detergents is driving demand for linear alkylbenzene produced from kerosene-derived normal paraffins // UOP: [site]. URL: <http://www.uop.com/processing-solutions/chemicals/detergents/#lab>.
5. Podkletnova N.M., Kogan S.B., Bursian N.R. // Zh. Priklad. Khim. 1987. Vol. 60, № 9. P. 2028.
6. Castro A.A. // Catal. Lett. 1993. Vol. 22, P. 123.
7. Gokak D.T., Basrur A.G., Rajeswar D., Rao G.S., Krishnamurthy K.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. Vol. 59, № 2. P. 315–323.
8. Sterligov O.D., Solov'yev V.M., Isagulyants G.V. // Petroleum Chem. U.S.S.R. 1980. Vol. 20, № 3. P. 134–140.
9. García Cortez G., de Miguel S.R., Scelza O.A., Castro A.A. // Actas de XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, 1992. Vol 1. P. 379–382.
10. Padmavathi G., Chaudhuri K.K., Rajeshwer D., Rao G.S., Krishnamurthy K.R., Trivedi P.C., Hathi K.K., Subramanyam N. // Chem. Eng. Sci. 2005. Vol. 60. P. 4119–4129.
11. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. Vol. 111. P. 133–139.
12. Xioading X., Moulijn J.A. // Structures Catalysts and Reactors. CRC Taylor & Francis, 2005. P. 751.

13. *Groppi G., Ibashi W., Tronconi E., Forzatti P.* // Chem. Ing. J. 2001. Vol. 82. P. 57–71.
14. *van der Puil N., Dautzenberg F.M., van Bekkum H., Jansen J.C.* // Microp. and Mesop. Mat. 1999. Vol. 27. P. 95–106.
15. *Agrafiotis C., Tsetsekou A.* // J. of the Euro. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. P. 815–824.
16. *Agrafiotis C., Tsetsekou A.* // J. of the Euro. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. P. 825–834.
17. *Meille V., Pallier S., Santa Cruz Bustamante G.V., Roumanie M., Reymond J.-P.* // Appl. Catal. A: General. 2005. Vol. 286. P. 232–238.
18. *Meille V.* // Appl. Catal. A: General. 2006. Vol. 315. P. 1–17.
19. *Burton J.J., Garten R.L.* // Advanced Materials in Catalysis. London: Academic Press, 1977. P. 307.
20. *Wu X., Weng D., Xu L., Li H.* // Surf. and Coat. Technol. 2001. Vol. 145. P. 226–232.
21. *Zhao S., Zhang J., Weng D., Wu X.* // Surf. and Coat. Tech. 2003. Vol. 167. P. 97–105.
22. *Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Peck M.P., Plummer H.K.* // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 182. P. 137–146.
23. *Ballarini A.D., Zgolicz P., Vilella I.M.J., de Miguel S.R., Castro A.A., Scelza O.A.* // Appl. Catal. A: General. 2010. Vol. 381. P. 83–91.
24. *Cristiani C., Valentini M., Merazzi M., Neglia S., Forzatti P.* // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 492–498.
25. *Montanaro L., Saracco G.* // Ceram. Internat. 1995. Vol. 21. P. 43–49.
26. *Vural M., Zeytin S., Ucisik A.H.* // Surf. and Coat. Tech. 1997. Vol. 97. P. 347–354.
27. *Perego C., Villa P.* // Catal. Today. 1997. Vol. 34. P. 281–305.
28. *Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., Forzatti P.* // Catal. Today. 2001. Vol. 69. P. 307–314.
29. *Valentini M., Nichio N., Groppi G., Cristiani C., Tronconi E., Forzatti P.* // Actas del XIII JAC 2003 y 2do Merco-Cat. Argentina, 2003.
30. Pat. 3947340 USA. Method for forming γ -alumina coating on refractory article / S. Kawagoshi, K. Funabiki. Publ. March 30, 1976.
31. *Valdez-Sols T., Marban G., Fuertes A.B.* // Microp. Mesop. Mater. 2001. Vol. 43. P. 113–126.
32. Pat. 6177381 USA. Layered catalyst composition and processes for preparing and using the composition / R.H. Jensen, J.C. Bricker, Q. Chen et al.; UOP LLC, Des Plaines, IL (USA). Publ. Jan. 23, 2001.
33. Pat. 6756515 USA. Dehydrogenation process using layered catalyst composition / D.E. Rende, A.W. Broerman, A.G. Bozzano, R.J. Lawson; UOP LLC, Des Plaines, IL (USA). Filed Oct. 25, 2002. Publ. Jun. 29, 2004.
34. Pat. 5677260 USA. Catalyst composite for dehydrogenation of paraffins to mono-olefins and method for the preparation thereof / R. Dongara, A.G. Basrur, D.T. Gokak, K.V. Rao, K.R. Krishnamurthy, I.S. Bhardwaj; Indian Petrochemicals Corporation Limited. Publ. Oct. 14, 1997.
35. Pat. 6498280 USA. Catalyst comprising an element from groups 8, 9 or 10 with good accessibility, and its use in a paraffin dehydrogenation process / D. Uzio, B. Didillon, E. Pellier; Institut Francais du Petrole (FR). Filed Apr. 25, 2000. Publ. Dec. 24, 2002.
36. *Park Y.K., Tadd E.H., Zubris M., Tannenbaum R.* // Materials Research Bulletin. 2005. Vol. 40. P. 1506–1512.
37. Pat. 5208206 USA. Method of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst / S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo; Tokyo Roki Co., Ltd., Mazda Motor Corporation. Publ. May 4, 1993.
38. *Cinneide A.D., Clarke J.K.A.* // Catal. Rev. 1972. Vol. 7. P. 233.
39. *Balandin A.A.* // Zh. Fiz. Khim. 1957. Vol. 31. P. 745.
40. *van Schaik J.R.H., Dessing R.P., Ponc V.* // J. Catal. 1975. Vol. 38. P. 273–282.
41. *Boudart M.* // Adv. Catal. 1969. Vol. 20. P. 153–166.
42. *Gault F.G.* // Adv. Catal. 1981. Vol. 30. P. 1–95.
43. *Biloen B., Helle J.N., Verbeek H., Dautzenberg F.M., Sachtler W.M.H.* // J. Catal. 1980. Vol. 63. P. 112.
44. *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Phys. Electr. Division, 1979.
45. *McNicol B.D.* // J. Catal. 1977. Vol. 46. P. 438–440.
46. *Wagstaff N., Prins R.* // J. Catal. 1979. Vol. 59. P. 434–445.
47. *Mariscal R., Fierro J.L.G., Yori J.C., Parera J.M., Grau J.M.* // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 327. P. 123–131.
48. *Goldwasser J., Arenas B., Bolivar C., Rodríguez A., Fleitas A., Giron J., Castro G.* // J. Catal. 1986. Vol. 100. P. 75–85.
49. *Bouwman R., Biloen P.* // J. Catal. 1977. Vol. 48. P. 209–216.
50. *De Miguel S.R., Scelza O.A., Castro A.A.* // Appl. Catal. 1988. Vol. 44. P. 23–32.
51. *Borgna A., Garetto T.F., Apesteguia C.R., Moraweck B.* // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 182. P. 189–197.
52. *Llorca J., Ramirez de la Piscina P., Fierro J.-L.G., Sales J., Homs N.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1997. Vol. 118. P. 101–111.
53. *Hatch L.F., Matar S.* From Hydrocarbons to Petrochemicals. Houston: Gulf Publishing Company, 1981. 220 p.
54. *De Miguel S.R., Castro A.A., Scelza O.A., Fierro J.L.G., Soria J.* // Catal. Lett. 1996. Vol. 36. P. 201–206.
55. *De Miguel S.R., Bocanegra S.A., Vilella I.M.J., Guerrero-Ruiz A., Scelza O.A.* // Catal. Lett. 2007. Vol. 119. P. 5–15.
56. *Vatcha S.R., Trifiro F., Cavani F.* Oxidative Dehydrogenation

- and Alternative Dehydrogenation Processes / Ed. by D. Helios. Catalytica Studies Division, 1993. No. 4992 OD.
57. Dehydrogenation Processes // D. Helios (Ed.). Catalytic Study № 4992, OD. USA, 1993.
58. Bosch P., Valenzuela M.A., Zapata B., Acosta D., Aguilar-Ríos G., Maldonado C., Shifter I.J. // J. Molec. Catal. 1994. Vol. 93. P. 67–78.
59. Bocanegra S.A., Guerrero-Ruiz A., de Miguel S.R., Scelza O.A. // Appl. Catal. A: General. 2004. Vol. 277. P. 11–22.
60. Ballarini A.D., Ricci C.G., de Miguel S.R., Scelza O.A. // Catal. Today. 2008. Vol. 133. P. 28–34.
61. Bocanegra S.A., Ballarini A.D., Scelza O.A., de Miguel S.R. // Mat. Chem. and Phys. 2008. Vol. 111. P. 534–541.
62. Bocanegra S., Ballarini A., Zgolicz P., Scelza O., de Miguel S. // Catal. Today. 2009. Vol. 143. P. 334–340.
63. Tyupaev A.P., Timofeyeva E.A., Isagulyants G.V. // Neftekhimiya. 1981. Vol. 21, № 2. P. 186–190.
64. Timofeyeva E. A., Tyupaev A.P., Isagulyants G.V. // Izv. Akad. Naúk SSSR. Ser. Khim. 1981. Vol. 9. P. 2067.
65. Timofeyeva Ye.A., Bryukhanov V.G., Isagulyants G.V. // Petrol. Chem. U.S.S.R. 1981. Vol. 21. P. 77–81.
66. Caruso F., Jablonski E.L., Grau J.M., Parera J.M. // Appl. Catal. 1989. Vol. 51. P. 195–202.
67. Zharkov B.B., Galperin L.B., Medzkinskii V.L., Butochnikova L.F., Krasilnikov A.N., Yakovleva I.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. Vol. 32. P. 457–462.
68. Barbier J., Churin E.J., Parera J.M., Riviere J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. Vol. 29. P. 323.
69. Siri G.J., Bertolini G.R., Casella M.L., Ferretti O.A. // Mat. Lett. 2005. Vol. 59. P. 2319–2324.
70. Siri G.J., Casella M.L., Ferretti O.A., Fierro J.L.G. // Stud. in Surf. Sc. and Cat. 2001. Vol. 139. P. 287–294.
71. Casella M.L., Siri G.J., Santori G.F., Ferretti O.A. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 5639–5643.
72. Lanh H.D., Lietz G., Thoang Ho Si, Völter J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. Vol. 21. P. 429.
73. García Cortéz G. Doctoral Thesis. Argentina: INCAPE-FIQ-UNL, 1992.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ *n*-ДЕКАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PtSn И PtGe КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ DIP-ПРОЦЕССА

© 2013 г. А.Д. Балларини, С. де Мигуэль, А. Кастро, О. Целза

Научно-исследовательский институт катализа и нефтехимии,
факультет инженерной химии (Национальный университет Литорала), Санта-Фе, Аргентина

При производстве биоразлагаемых детергентов (синтетических моющих веществ) одними из основных компонентов являются линейные алкилбензолы и алкилбензосульфونات (ЛАБ, ЛАБС), получаемые алкилированием бензола линейными α -моноолефинами C_{10} – C_{14} . Повышающийся спрос на детергенты диктует рост потребности в α -моноолефинах. Одним из способов получения α -моноолефинов является процесс дегидрирования *n*-декана. Настоящая статья посвящена изучению этой реакции с участием структурированных катализаторов. Для их приготовления использовали DIP-процесс (dip-coating) – нанесение покрытия (путем погружения носителя в суспензию) с последующим закреплением его в процессе термической обработки. Это эффективный и простой метод, позволяющий покрывать сферические или имеющие очень сложную геометрию поверхности.

В работе изучены каталитические свойства Pt, PtSn и PtGe на γ - Al_2O_3 (γ -A), нанесенном на сферы α - Al_2O_3 (α -A) путем погружения их в бемитный гель. Кроме того, рассмотрено влияние данного метода приготовления на характеристики (активность, селективность и выход) биметаллических катализаторов PtSn и PtGe, нанесенных на γ -A/ α -A, в селективном дегидрировании *n*-декана. В данном случае слой γ - Al_2O_3 , расположенные на внешней границе частиц α - Al_2O_3 , служили носителем. Удельная поверхность слоя γ - Al_2O_3 составляла 282 м²/г, а толщина – 10–20 мкм. Особенностью приготовленного таким способом носителя является также то, что в результате термической трансформации бемита в γ - Al_2O_3 получается носитель с очень низкой кислотностью. Это позволяет избежать дополнительного введения в него добавок лития или другого щелочного металла.

Изучено влияние введения второго металла в качестве добавки к платине (Sn – 0,3 или 0,5 мас.%, Ge – 0,18 или 0,3 мас.%) на свойства катализаторов в реакциях дегидрирования циклогексана, гидрогенолиза циклопентана. Исследования проводились с использованием комплекса методов, включающего температурно-программируемое восстановление (ТПВ), хемосорбцию водорода, фотоэлектронную спектроскопию (электронную спектроскопию для химического анализа, ЭСХА), термогравиметрический анализ (ТГА) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Катализатор Pt(0,5)Sn/ γ -А/ α -А продемонстрировал наилучшие характеристики; отмечено слабое электронное взаимодействие между металлами, поверхностная сегрегация олова и наличие окисленного олова, стабилизированного на носителе. В PtGe катализаторах обнаружено сильное взаимодействие между металлами, возможно образование сплава.

Биметаллические катализаторы по сравнению с монометаллическими показали более высокие активность и селективность по 1-децену, а также меньшую степень дезактивации. Каталитические характеристики PtSn/ γ -А/ α -А были лучше, чем у PtGe катализаторов, что особенно заметно проявлялось при более высоких концентрациях олова. Добавление Sn или Ge к монометаллическому катализатору снижало селективность по $C_{<10}$, при этом катализаторы PtSn были менее селективны по $C_{<10}$, чем PtGe. В целом биметаллические катализаторы PtGe показали более высокую селективность по $C_{=10}$ и давали меньшие количества нелинейных цепочек $C_{i-c 10}$, чем PtSn. По каталитическим свойствам эти катализаторы сравнимы с описанными в имеющихся патентах.

По результатам изучения металлической фа-

зы катализаторов сделаны следующие выводы: в PtSn/ γ -А/ α -А добавка второго металла к платине снижает начальные скорости реакций дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза циклопентана (соответственно, R_{CH}^0 и R_{CP}^0), а также хемосорбционную емкость по водороду. При добавлении олова энергия активации реакции дегидрирования циклогексана существенно не изменяется, следовательно, заметных преобразований в электронной сфере Pt не происходит. Поверхностные атомы платины, видимо, блокированы или разбавлены атомами олова, что влияет на значения активности, селективности, а также хемосорбции водорода. Атомы олова, снижая кислотность носителя и взаимодействуя с платиной, уменьшают концентрацию ансамблей Pt, которые необходимы для образования кокса.

В PtGe/ γ -А/ α -А катализаторах, согласно значениям энергии активации, R_{CP}^0 и R_{CH}^0 , обнаружено геометрическое (блокирование/разбавление) и электронное модифицирование платины германием. Это проявилось в снижении количества хемосорбированного водорода. В катализаторе PtGe/ γ -А/ α -А часть германия сегрегирована и стабилизирована на носителе. На поверхности имеется несколько видов нанесенных частиц: частицы сплава с низкой активностью в дегидрировании и гидрогенолизе, свободные частицы Ge (II-IV) и, возможно, свободные Pt(0) частицы. Такая модель металлической фазы была предложена по результатам тестовых реакций, ТПВ и ЭСХА.

Изученные в работе структурированные катализаторы по своим характеристикам сравнимы с описанными в цитируемых патентах, но имеют экономическое преимущество, поскольку содержат меньшее число элементов.

УДК 66.093.47; 661.725.46

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ИЗОБУТИЛЕНА

© 2013 г. **В.З. Кузьмин**¹,
И.А. Каюмов², **И.И. Сафарова**¹,
Д.Х. Сафин³, **В.А. Шепелин**¹

¹ ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

² ООО «НПФ ЭИТЭК», г. Нижнекамск

³ Нижнекамский химико-технологический институт ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Введение

Среди каучуков специального назначения наиболее многотоннажными являются бутиловые каучуки, и производство как бутилкаучука, так и гало-бутилкаучуков с каждым годом увеличивается, что обуславливает необходимость постоянного наращивания производства мономера — высокочистого изобутилена с концентрацией не ниже 99,95 мас.%.

Традиционные способы получения изобутилен-содержащих фракций — это процессы пиролиза углеводородного сырья, каталитического крекинга, дегидрирования. Содержание изобутилена в C₄-углеводородных фракциях может колебаться в среднем от 15—16 мас.% во фракциях каталитического крекинга до 42—46 мас.% при дегидрировании изобутана [1].

Из-за близких значений температур кипения компонентов C₄ углеводородных фракций существующие промышленные способы извлечения изобутилена основаны на его предварительном химическом взаимодействии с различными реагентами.

Основными промышленно освоенными способами извлечения изобутилена в мире являются методы, основанные на синтезе, выделении и последующем разложении *трет*-бутанола на сульфокатионитных

катализаторах [1, 2], а также алкил-*трет*-бутиловых эфиров, прежде всего метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), получение которого к настоящему времени освоено на многих нефтехимических предприятиях.

Однозначного ответа на вопрос о предпочтительности того или другого метода нет, каждый из названных способов имеет свои преимущества и недостатки.

Процесс гидратации изобутилена на сульфокатионитных катализаторах характеризуется относительно низкой скоростью реакции, наличием раздела фаз из-за взаимной нерастворимости воды и углеводородов и высокой энергоемкостью процесса, обусловленной необходимостью концентрирования разбавленных спиртосодержащих растворов. Однако неоспоримыми преимуществами этого способа являются высокая степень извлечения (98—99 %) изобутилена из углеводородной фракции и высокая чистота получаемого мономера — 99,99 мас.% основного вещества.

Процесс выделения изобутилена из углеводородных фракций через синтез — выделение — разложение МТБЭ характеризуется меньшим энергопотреблением, но данный метод тоже несовершенен. Его недостатки связаны с использованием более высоких температур, необходимостью пароразбавления на стадии разложения МТБЭ [3], наличием азеотропной смеси метанола с изобутиленом, образованием на стадии разложения МТБЭ диметилового эфира (ДМЭ), что существенно усложняет задачу очистки изобутилена.

Вопрос выбора технологии извлечения изобутилена из соответствующих C₄-фракций возникает тогда, когда речь идет о строительстве новой установки. Но часто ставится задача модернизации и наращивания мощностей уже существующих про-

Кузьмин В.З. — канд. техн. наук, доцент, начальник исследовательской лаборатории Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-51-71. Факс: (8555) 37-53-77. E-mail: kvzsk@mail.ru

Сафарова И.И. — канд. техн. наук, ведущий инженер-технолог исследовательской лаборатории того же Центра. Тел.: (8555) 37-68-60. E-mail: tretre@rambler.ru

Шепелин В.А. — канд. хим. наук, начальник опытного цеха того же Центра. Тел.: (8555) 37-50-57. E-mail: ShepelinVA@nknh.ru

Каюмов И.А. — ведущий инженер-технолог ООО «НПФ ЭИТЭК». Тел.: (8555) 42-45-94. E-mail: kaumov_irek@mail.ru

Сафин Д.Х. — д-р техн. наук, проф. кафедры химической технологии органических веществ Нижнекамского химико-технологического института ФГБОУ ВПО «КНИТУ». E-mail: Safin_D@cos.ru

изводств. Единственной промышленно освоенной технологией получения изобутилена полимеризационной чистоты на предприятиях Российской Федерации является технология, разработанная НИИМСК (г. Ярославль) [1], основанная на гидратации изобутилена в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора в реакторе реакционно-экстракционного типа при большом (10–15-кратном) массовом избытке воды по отношению к углеводородам.

Одним из вариантов модернизации существующей технологии извлечения изобутилена гидратацией на сульфокатионитных катализаторах, направленной на снижение энергопотребления, может быть осуществление процесса в проточных реакторах при соотношениях изобутилен : вода, близких к стехиометрическим, что позволит получать более концентрированные водные растворы *трет*-бутилового спирта (ТБС).

Авторами [4, 5] было показано, что при проведении гидратации изобутилена на макропористом сульфокатионите с введением в реакционную систему некоторого количества *трет*-бутанола для повышения взаимной растворимости воды и углеводородов и осуществлении процесса в три последовательные стадии может быть получен раствор ТБС с концентрацией до 86,6 мас.%. Приведены разные варианты технологического процесса, основанного на таком подходе. Наиболее перспективными, на наш взгляд, являются варианты осуществления процесса, где реакционный узел представлен в виде двух последовательно расположенных реакторов, и процесс осуществляется без дополнительной подачи в реакторы ТБС [6], или в виде одного реактора с несколькими реакционными зонами и предварительной подачей *трет*-бутанола на вход первой реакционной зоны [7, 8]. Основными видами углеводородного сырья для производства изобутилена полимеризационной чистоты являются изобутан-изобутиленовые фракции, получаемые после дегидрирования изобутана, и бутиленсодержащие C₄-фракции пиролиза после извлечения из их состава бутадиена-1,3. Выбор сырья для каждого производителя определяется доступностью или наличием того или иного конкретного способа производства. В процессе получения высококонцентрированного изобутилена в ОАО «Нижнекамскнефтехим» используется исключительно бутилен-изобутиленовая фракция пиролиза после предварительного выделения из нее бутадиена-1,3 и концентрирова-

ния изобутилена. Процесс осуществляется в проточном режиме в каскаде реакторов реакционно-экстракционного типа. Опыт эксплуатации промышленной установки показывает, что доля побочных реакций образования вторичных спиртов и олигомеризации олефинов больше при использовании в качестве исходного углеводородного сырья бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) по сравнению с ИИФ. Такая закономерность имеет место, несмотря на то, что используемый в процессе большой избыток воды подавляет побочную реакцию олигомеризации алкенов. Это обусловлено наличием в БИФ наряду с изобутиленом бутена-1, *транс*-, *цис*-бутенов-2 и бутадиена-1,3.

В процессе синтеза ТБС из бутилен-изобутиленовых фракций в условиях применения высокоактивных макропористых катионитов и незначительного (10–20 мол.%) избытка воды может возрасти доля побочных реакций образования димеров и вторичных бутиловых (ВБС) и бутениловых спиртов.

В данной работе изучена зависимость количества побочных продуктов, образующихся в процессе синтеза ТБС, от вида исходного углеводородного сырья и параметров проведения процесса в проточном реакторе при небольших значениях мольного избытка воды по отношению к изобутилену. На основе полученных экспериментальных данных рассмотрена возможная схема организации технологического процесса синтеза ТБС при наращивании мощностей существующего производства.

Экспериментальная часть

Эксперименты по гидратации изобутилена проводили на лабораторной установке с проточным реактором объемом 500 см³, загруженным сульфокатионитным катализатором в количестве 110 г. В качестве катализаторов использовали макропористый катионит марки Lewatit K 2620 фирмы «Lanxess» («Bayer») и формованный катализатор КУ-2ФПП (ТУ 2174-011-05766801–2003) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», представляющий собой композицию полипропилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола; полная статическая обменная емкость катализаторов равна 5,2 и 3,8 ммоль/г соответственно. Заданное значение температуры обеспечивалось подачей по гибким шлангам теплоносителя из термостата в рубашку реактора. Подача исходных реагентов осуществлялась дозировочными насосами. Отдельными пото-

ками подавали смесь воды с ТБС и C_4 -фракцию, которую перекачивали водой из промежуточной емкости.

В качестве исходных углеводородных фракций использовались ИИФ и БИФ, усредненные составы которых представлены в табл. 1.

Для улучшения взаимной растворимости углеводородов и воды использовали фракцию азеотропа ТБС с содержанием воды 11–12 мас.%. Эксперименты проводили при температурах 70, 80, 90 °С и объемной скорости подачи сырья 0,96 и 1,4 ч⁻¹. Для поддержания компонентов смеси в жидкой фазе давление в системе в зависимости от температуры выдерживали в интервале 17–20 атм.

Для получения более достоверных результатов в каждом опыте отбирали на анализ по две пробы реакционной массы с интервалом 30 мин. В зависимости от объемной скорости подачи сырья первый отбор пробы производился не ранее чем через 1,5–2 ч после выхода установки на заданный режим работы. Пробы реакционной смеси в количестве 5–6 см³ отбирали в стеклянные ампулы, помещенные в специальные металлические контейнеры. Состав реакционных смесей определяли по трем различным методикам на хроматографе Кристалл-5000 Люкс с использованием капиллярных колонок с нанесенной фазой Al_2O_3/Na_2SO_4 и CP WAX 57 CB. Идентификацию компонентов реакционной смеси проводили на хромато-масс-спектрометре DSQ (Thermo Electron) с использованием капиллярной колонки с нанесенной фазой CP WAX 52 CB.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные для серии опытов по гидратации изобутилена с использованием сульфокатионита Lewatit K 2620 приведены в табл. 2. Эксперименты проводили при массовом соотношении исходных реагентов C_4 -фракция : азеотроп ТБС : вода, равном 1 : 0,8 : 0,1. Данное соотношение реагентов обеспечивало незначительный мольный избыток воды по отношению к изобутилену и гомофазность реакционной смеси.

Во всех случаях конверсия изобутилена во фракции БИФ ниже, чем в ИИФ, что может быть объяснено большей полярностью бутенов, чем изобутана и соответственно большей адсорбцией бутенов сульфокатионитным катализатором. Наличие бутенов наряду с водой и ТБС способствует большему снижению каталитической активности катализатора и

Таблица 1
Усредненные составы исходных C_4 -фракций

Компоненты	Содержание, мас.%	
	ИИФ	БИФ
Пропан	0,58	–
Пропен	0,08	–
Изобутан	57,97	3,57
<i>n</i> -Бутан	0,79	6,11
Бутен-1	–	29,18
Изобутен	40,21	54,18
Бутены-2- <i>цис</i> -, <i>транс</i> -	0,30	6,50
Бутадиен-1,3	–	0,35

Таблица 2
Значения конверсии изобутилена при вариации параметров процесса и исходных C_4 -фракций

Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Конверсия изобутилена, %, на исходных C_4 -фракциях	
		ИИФ	БИФ
70	0,96	59,8	51,9
80	0,96	53,0	47,1
90	0,96	46,2	42,9
70	1,4	50,9	49,7
80	1,4	47,2	44,5
90	1,4	42,9	40,9

соответственно уменьшению скорости гидратации изобутилена.

С увеличением температуры реакции для обоих видов сырья наблюдается закономерный рост количества образующихся побочных продуктов: димеров C_4 -алкенов (рис. 1) и *втор*-бутанола (рис. 2).

Димеризация алкенов характерна как для ИИФ, так и для БИФ, но при использовании бутилен-изобутиленовой фракции она более значительна: концентрация димеров в концентрате ТБС при использовании БИФ достигает 0,3–0,5 мас.%, что в 2–3 раза больше, чем в случае ИИФ.

Содержание вторичных спиртов в случае использования ИИФ при изменении условий процесса меняется незначительно и составляет 0,003–0,007 мас.%. Это можно объяснить очень малым содержанием бутенов в составе исходной углеводородной фракции. В случае БИФ наблюдается существенный рост концентрации вторичных спиртов, и наибольшее значение в изученном диапазоне усло-

вий составляет 0,11 мас.%, полученное при температуре 90 °С и объемной скорости 0,96 ч⁻¹.

Учитывая, что существующая технология синтеза ТБС в реакционно-экстракционном режиме основана на использовании формованного катионита КУ-2 ФПП в качестве катализатора, нами были проведены также эксперименты с использованием данного катализатора. При гидратации с использованием ИИФ и формованного катионита КУ-2 ФПП, несмотря на меньшую каталитическую активность формованного катионита по сравнению с макропористыми смолами, отмечается повышенное образование димеров изобутилена по сравнению с процессом на макропористом сульфокатионите. Так, уже при 70 °С концентрация С₈-углеводородов на выходе из реактора достигает в зависимости от объемной скорости 5–6 мас.%. Меньшему образованию димеров способствует увеличение объемной скорости подачи сырья, но это отрицательно сказывается на степени превращения изобутилена. Так, при увеличении объемной скорости подачи сырья с 0,96 до 1,4 ч⁻¹ концентрация С₈-углеводородов уменьшается с 5,98 до 2,27 мас.%, конверсия изобутилена — с 51 до 39 %.

Повышенное образование димеров, очевидно, связано с принципиально иным распределением воды и углеводородов в гранулах формованного катализатора. Катализатор КУ-2 ФПП за счет наличия в своем составе полипропилена обладает повышенной гидрофобностью и соответственно меньшим сродством к воде и гораздо лучше адсорбирует углеводороды. Концентрация изобутилена в гранулах катализатора становится достаточно высокой, и реакция димеризации начинает конкурировать с гидратацией. Вследствие этого наряду с образованием ТБС идет интенсивное накопление димеров. Следует ожидать, что при повышении температуры и использовании БИФ, содержащей в своем составе кроме изобутилена бутены и 1,3-бутадиен, реакция олигомеризации усилится. Это приведет не только к значительному ухудшению селективности процесса, но и будет способствовать быстрой дезактивации катализатора вследствие его осмоления. Поэтому для осуществления синтеза ТБС в реакторах проточного типа при небольших значениях мольного избытка воды использование формованного катионита не целесообразно.

Полученные экспериментальные данные подтверждают наши предположения относительно повышения выхода побочных продуктов при исполь-

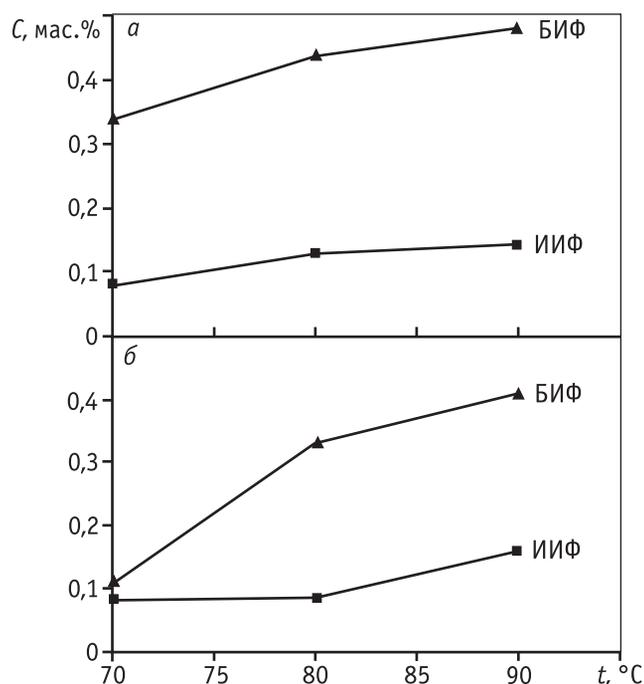


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации димеров (мас.%) для сырья БИФ и ИИФ при объемной скорости подачи сырья: а – 0,96 ч⁻¹, б – 1,4 ч⁻¹

зовании в качестве изобутиленсодержащего сырья бутиленовых фракций. Вместе с тем, если сравнивать процесс гидратации в проточном реакторе с промышленным процессом, осуществляемым в реакционно-экстракционном противоточном режиме, при использовании БИФ в качестве сырья и макропористых сульфокатионитов в качестве катализатора суммарное количество побочных продуктов в них соизмеримо, и они представлены теми же соединениями.

Таким образом, при необходимости увеличения производительности существующих установок получения высококонцентрированного изобутилена оптимальным вариантом, на наш взгляд, является совместное использование реакторов реакционно-экстракционного и проточного типов. Принципиальная схема оформления реакторного узла такого совмещенного процесса представлена на рис. 3.

При такой организации производства дополнительно к существующему технологическому оборудованию необходимо подключение еще одного реактора и ректификационной колонны. Тогда изобутиленсодержащая фракция полностью или частично вначале подается в проточный реактор (1), представляющий собой трубчатый реактор или колонный аппарат с одним или несколькими катализаторными слоями [6, 7], в котором большая часть

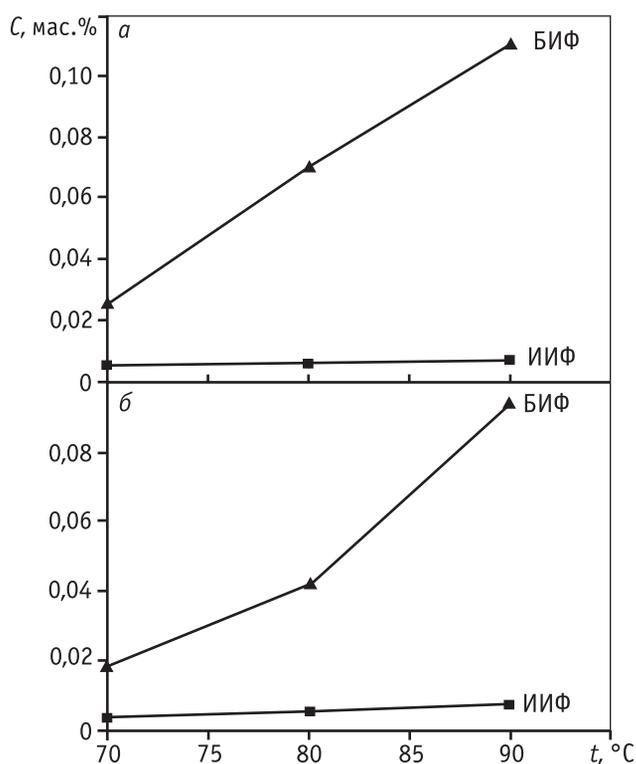


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации втор-бутанола (мас.%) для сырья БИФ и ИИФ при объемной скорости подачи сырья: а – 0,96 ч⁻¹, б – 1,4 ч⁻¹

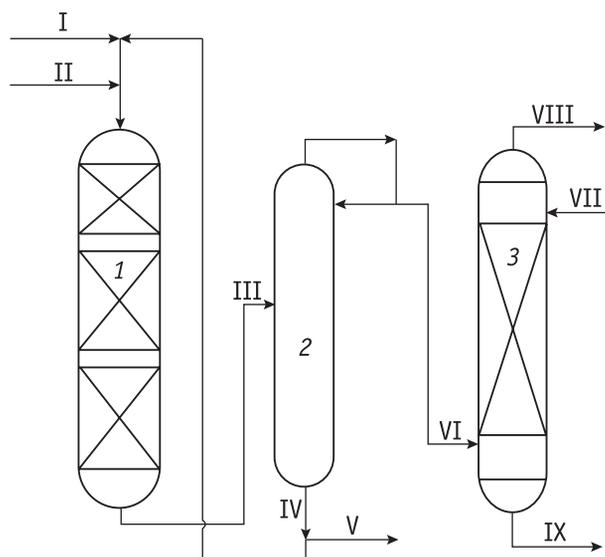


Рис. 3. Принципиальная схема реакторного узла совмещенного процесса синтеза ТБС с использованием реакторов проточного и реакционно-экстракционного типа:

1 – проточный реактор; 2 – ректификационная колонна; 3 – реактор реакционно-экстракционного типа. Поток I – БИФ; II и VII – вода; III – смесь углеводородов, ТБС и воды; IV, V и IX – водные растворы ТБС; VI и VIII – С₄-углеводороды

изобутилена вступает во взаимодействие с водой, образуя ТБС. Далее углеводородная фракция (VI) после отделения от водно-спиртового раствора в колонне (2) направляется в реакционно-экстракционный реактор (3), где происходит доизвлечение оставшегося изобутилена. Поток отработанной углеводородной фракции (VIII) и водных растворов ТБС (V и IX) далее перерабатываются по технологической схеме уже существующего производства.

Реализация такой схемы позволит сохранить высокую степень извлечения изобутилена из состава исходной БИФ, уже на первой стадии на выходе из реактора получать концентрированный раствор трет-бутилового спирта, снизить количество воды, подаваемой в реакционно-экстракционный реактор второй стадии, и соответственно снизить энергопотребление на стадии концентрирования ТБС.

Заключение

Для процесса получения полимеризационного изобутилена путем синтеза и последующего разложения ТБС могут быть использованы С₄-фракции различного происхождения, не содержащие в своем составе диеновых углеводородов. При этом в зависимости от состава исходного углеводородного сырья меняются скорость взаимодействия изобутилена с водой и выход побочных продуктов. А именно, при использовании бутиленсодержащих фракций имеет место повышенное образование олигомеров и вторичных С₄-спиртов, а также снижение скорости реакции гидратации изобутилена. Из этого следует, что производительность реактора по сырью при использовании БИФ будет несколько ниже, чем при работе на ИИФ, а увеличение доли побочных продуктов будет негативно сказываться на стадиях очистки промежуточных технологических потоков и конечного продукта. Характер углеводородного сырья при этом не является определяющим для выбора структуры реакторного узла.

При модернизации и наращивании мощностей существующих производств выделения изобутилена полимеризационной чистоты оптимальным решением представляется включение в технологическую цепочку дополнительного реактора гидратации проточного типа. Совмещение двух типов реакторов позволит сохранить высокую степень извлечения изобутилена, характерную для реакционно-экстракционного процесса, снизить энергозатраты про-

цесса в целом за счет получения концентрированного раствора ТБС на выходе из проточного реактора и при этом получать изобутилен высокой чистоты — не менее 99,99 мас. %.

Литература

1. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1983. С. 128—135.
2. Кирпичников П.А., Береснев В.А., Попова Л.М. / Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1976. С. 44.
3. Александрова И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-*трет*-бутилового эфира / Дис. ... канд. техн. наук. Тобольск, 2012. 138 с.
4. Корнев К.Д., Капустин П.П., Ухов Н.И., Заворотный В.А., Корольков Б.В. Применение макропористого сульфокатионита в качестве катализатора гидратации бутен-изобутиленовой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 7. С. 27—29.
5. Корнев К.Д., Корольков Б.В., Заворотный В.А. Закономерности расходования изобутилена при гидратации содержащей его смеси углеводородов в присутствии *трет*-бутилового спирта и макропористого сульфокатионитного катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 12. С. 31—33.
6. Пат. 2255931 РФ. Способ получения спиртов жидкофазной дегидратацией алкенов / И.В. Легостаев, Ю.К. Телков, В.А. Горшков, опубл. 10.07.2005.
7. Пат. 2451662 РФ. МПК С07С 31/12. Способ получения третичного бутилового спирта / А.С. Дыкман и др., заявл. 31.01.11, опубл. 27.05.2012. Бюл. № 15.
8. Пат. 2453526 РФ. МПК С07С 31/12. Способ получения третичного бутилового спирта / А.С. Дыкман и др., заявл. 04.05.10, опубл. 20.06.2012. Бюл. № 17.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.

УДК 547.412.721.2

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ В СРЕДЕ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Часть 2. Превращения гексахлорэтана и других полихлорэтанов

© 2013 г. **А.В. Терехов**¹,
Л.Н. Занавескин¹,
К.Л. Занавескин¹,
О.А. Конорев²

¹ ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва

² ООО «Усольехимпром», г. Усолье-Сибирское

Введение

В части 1 статьи [1], посвященной результатам исследования процесса каталитического гидродехлорирования четыреххлористого углерода в среде растворов гидроксида натрия, было показано, что основными продуктами реакции, кроме формиата натрия, являются гексахлорэтан (ГХЭ) и перхлорэтилен. Оба эти продукта коммерчески привлекательны, тем более что в качестве сырья для их производства могут использоваться отходы хлорорганических производств, содержащие четыреххлористый углерод. Однако потребность промышленности в перхлорэтилене более чем на порядок превышает потребность в гексахлорэтано, в связи с чем процесс гидродехлорирования гексахлорэтана в перхлорэтилен представляет практический интерес.

Закономерностям реакций каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана и других полихлорэтанов: пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана посвящена настоящая статья.

Терехов А.В. – мл. науч. сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». E-mail: dhe@bk.ru

Занавескин Л.Н. – канд. хим. наук, начальник НТЦ промышленных технологий – зав. химико-технологической лабораторией того же института. E-mail: zanaveskin@list.ru

Занавескин К.Л. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. E-mail: zakon82@mail.ru

Конорев О.А. – канд. техн. наук, директор по развитию, ООО «Усольехимпром». E-mail: okonorev@gmail.com

Экспериментальная часть

Эксперименты по гидродехлорированию гексахлорэтана, других полихлорэтанов проводили в стальном реакторе (автоклаве) объемом 300 мл, снабженном лопастной мешалкой (частота вращения до 3000 об./мин), гильзой для термопары и рубашкой для обогрева, а также устройствами для подачи и вывода газообразных реагентов. В реактор загружали заданные количества ГХЭ или других органических продуктов, катализатора и водного раствора гидроксида натрия и с помощью инертного газа создавали избыточное давление 0,3 МПа, после чего включали нагрев реактора. При давлении $\geq 0,3$ МПа реакционная масса находилась в жидкой фазе во всем изученном интервале температур от 80 до 120 °С.

В случае необходимости начальную концентрацию гексахлорэтана изменяли путем разбавления гексаном.

После достижения в реакторе заданной температуры включали мешалку и начинали подавать водород, создавая необходимое избыточное давление, которое поддерживалось постоянным в течение всего опыта автоматически клапаном. Во всех опытах частота вращения мешалки составляла 1500–2000 об./мин, что гарантировало получение устойчивой эмульсии органических продуктов в растворе гидроксида натрия, а также равномерное распределение катализатора в реакционном объеме. При этом измельчение катализатора во время проведения реакции было минимальным и практически не сказывалось на скорости процесса гидродехлорирования хлоруглеводородов.

По окончании опыта прекращали подачу водорода, выключали мешалку, а в рубашку реактора подавали воду для быстрого охлаждения реакционной массы. Затем давление в реакторе уменьшали до атмосферного, замеряли объем реакционных газов и определяли их состав хроматографическим методом.

Реакционную массу выгружали из реактора и от нее путем фильтрации отделяли катализатор. Водную и органическую фазы разделяли на делительной воронке. В водной фазе определяли содержание гидроксида натрия, хлор-иона, а также содержание и состав органических примесей. Органическую фазу анализировали с помощью хроматографа Цвет-800.

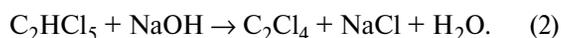
В расчет принимались опыты, в которых изменение температуры не превышало ± 1 °С, а материальный баланс сходился с точностью не хуже ± 5 %.

Катализаторы готовили методом пропитки сибунита солянокислыми растворами хлористого палладия с последующей сушкой и восстановлением полученного катализатора при температуре 100—300 °С в токе водорода, разбавленного инертным газом.

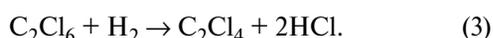
Все эксперименты проводились на катализаторе, содержащем 1,5 мас.%. Pd на сибуните с размером зерен 0,315—0,63 мм.

Обсуждение результатов

При каталитическом гидродеchlorировании гексахлорэтана возможны два пути образования перхлорэтилена. Первый — это щелочное дегидроchlorирование пентахлорэтана, образующегося при каталитическом гидрогенолизе ГХЭ:



Второй путь — каталитическое дехлорирование гексахлорэтана:



С целью определения маршрута образования перхлорэтилена были проведены два эксперимента по гидродеchlorированию гексахлорэтана (при 100 °С и парциальном давлении водорода 507 кПа): первый — в присутствии раствора гидроксида натрия (5,72 моль/л), второй — в присутствии воды. Исходили из того, что если на палладиевом катализаторе протекает реакция гидрогенолиза гекса-

хлорэтана до пентахлорэтана, то в присутствии воды практически весь пентахлорэтан должен содержаться в органических продуктах реакции. В присутствии щелочи образовавшийся пентахлорэтан должен продегидроchlorироваться в перхлорэтилен, а в присутствии воды — нет. Пентахлорэтана не было в обоих экспериментах, из чего следует, что механизм образования перхлорэтилена один и тот же. Результаты показали, что в обоих случаях единственным продуктом реакции превращения ГХЭ был перхлорэтилен.

Следовательно, от гексахлорэтана на палладиевом катализаторе при воздействии водорода одновременно отщепляются два атома хлора как в присутствии воды, так и в присутствии раствора гидроксида натрия, т.е. процесс гидродеchlorирования ГХЭ идет по уравнению (3).

Мы предполагаем, что причиной наблюдаемых закономерностей является следующее. При проведении реакций на палладиевом нанесенном катализаторе имеет место активация водорода, т.е. хемосорбция водорода приводит к образованию поверхностных гидридных форм [2]. Одновременно с этим происходит адсорбция гексахлорэтана, активирующая его молекулу. Особенностью молекулы гексахлорэтана является ее симметричность: каждый атом углерода молекулы связан с тремя атомами хлора. Такое строение молекулы предопределяет адсорбцию ГХЭ с разрывом сразу двух равноценных связей С—Cl, принадлежащих разным атомам углерода. При этом образуются новые связи палладий — хлор и палладий — тетрахлорэтановая частица (*CCl₂—Cl₂C*). По сути, это реакция окислительно-присоединения молекулы гексахлорэтана к поверхностным атомам металла, находящимся в степени окисления, равной нулю. После присоединения гексахлорэтана степень окисления атомов палладия формально увеличивается на четыре единицы. Диссоциативная адсорбция гексахлорэтана на палладии завершается взаимодействием адсорбированных атомов хлора и водорода с образованием хлористого водорода. Учитывая стерические факторы, тетрахлорэтановая частица *CCl₂—Cl₂C*, видимо, образует достаточно слабые связи углерод — палладий. После взаимодействия адсорбированных атомов хлора и водорода эти слабые связи углерод — палладий разрываются, и образуется достаточно прочная двойная связь между атомами углерода. Кроме того, адсорбированные тетрахлорэтановые частицы затрудняют доступ водороду к поверхности палладия на ката-

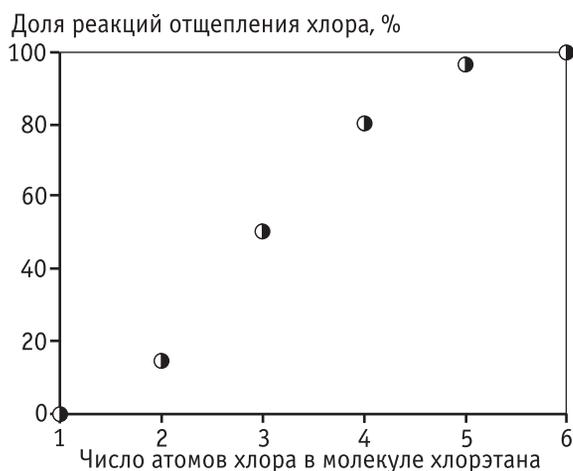


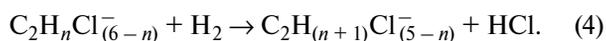
Рис. 1. Зависимость доли реакций отщепления при гидродехлорировании хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле ($C_{\text{кат}} = 9$ г/л; $T = 373$ К; $t = 60$ мин)

лизаторе, а ранее адсорбированные атомы водорода взаимодействуют с более активными атомами хлора. В результате продукты реакции гидродехлорирования ГХЭ содержат только перхлорэтилен.

Однако при гидродехлорировании полихлорэтаноов, в молекуле которых содержится водород, в присутствии воды имеют место не только реакции отщепления хлора с образованием олефинов, но и реакции заместительного гидрирования (гидрогенолиза).

На рис. 1 представлены данные о доле реакций отщепления в процессе гидродехлорирования хлорэтаноов в зависимости от содержания атомов хлора в их молекуле. Эксперименты проводились в присутствии воды, гидродехлорированию подвергались пентахлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, 1,2-дихлорэтан и хлористый этил.

Снижение количества атомов хлора в молекуле хлорэтана приводит к существенному росту доли реакций гидрогенолиза



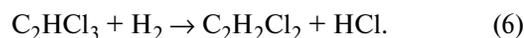
Если при гидродехлорировании пентахлорэтана доля этих реакций не превышает 3,2 %, то 1,2-дихлорэтан почти на 86 % превращается в хлористый этил. Имея всего один атом хлора в своей молекуле, хлористый этил может вступать только в реакцию заместительного гидрирования.

Наряду с параллельными реакциями замещения одного и отщепления двух атомов хлора в условиях каталитического гидродехлорирования хлорэтаноов протекают последовательные реакции гидрогенолиза полученных продуктов. Так, при гидродехло-

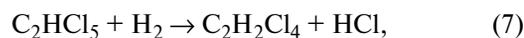
рировании пентахлорэтана основным продуктом реакции является трихлорэтилен:



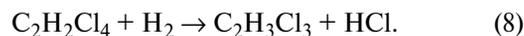
часть которого (0,5 %) превращается в 1,2-дихлорэтилен:



1,1,2,2-Тетрахлорэтан, образовавшийся в результате реакции заместительного гидрирования пентахлорэтана



также вступает в последовательную реакцию гидрогенолиза до 1,1,2-трихлорэтана



При достаточном времени контакта конечными продуктами реакции гидродехлорирования хлоруглеводородов являются этан и этилен.

В зависимости от количества атомов хлора в молекуле хлорэтана изменяется не только соотношение скоростей реакций замещения и отщепления хлора, но и суммарная скорость процесса гидродехлорирования. На рис. 2 показана зависимость конверсии различных хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле.

Полная конверсия и, следовательно, максимальная скорость процесса гидродехлорирования наблюдается в случае гексахлорэтана и пентахлорэтана. Конверсия 1,1,2,2-тетрахлорэтана не превышает 43 %, а для менее хлорированных продуктов она еще ниже. Уменьшение количества атомов хлора в молекуле

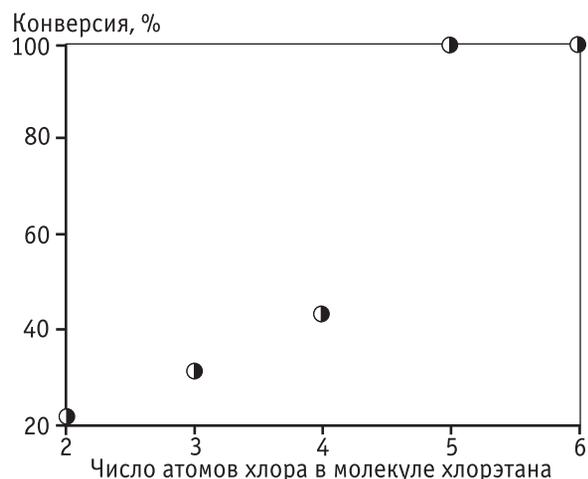


Рис. 2. Зависимость конверсии хлорэтаноов от числа атомов хлора в их молекуле ($C_{\text{кат}} = 9$ г/л; $T = 373$ К; $t = 60$ мин)

куле хлорэтана приводит к снижению адсорбционной способности этих веществ на палладиевом катализаторе. Вероятней всего, именно это является основной причиной снижения скорости процесса гидродехлорирования хлорэтано́в по мере уменьшения их молекулярной массы.

Следует отметить, что с уменьшением количества хлора в молекулах хлорэтано́в увеличивается их растворимость в воде. Так, если при 60 °С в 100 г воды растворяется 0,125 г пентахлорэтана, то при этих же условиях растворимость 1,2-дихлорэтана составляет уже 1,3 г. И все же увеличение концентрации органического субстрата в водной фазе не приводит к увеличению скорости реакции. Снижение адсорбционной способности продуктов превалирует над увеличением их концентрации в реакционной массе.

Иная картина наблюдается при гидродехлорировании этих же хлорэтано́в в присутствии водных растворов гидроксида натрия. При прочих равных условиях наблюдается полная конверсия хлорэтано́в, что достигается за счет параллельной реакции их щелочного дегидрохлорирования. Анализ состава продуктов реакции показывает, что при проведении реакции гидродехлорирования хлорэтано́в в присутствии раствора гидроксида натрия (5,72 моль/л) доля собственно реакций каталитического гидрирования крайне низка и не превышает нескольких процентов. Исключением является 1,2-дихлорэтан: четверть от его исходного количества вступает в реакцию гидрогенолиза с образованием хлорэтила и этана. Остальной дихлорэтан подвергается щелочному дегидрохлорированию до винилхлорида, половина которого затем превращается в этан.

Таким образом, экспериментально показано, что в условиях гидродехлорирования четыреххлористого углерода на палладиевом катализаторе в присутствии растворов гидроксида натрия примеси хлорпроизводных этана полностью превращаются в продукты, не содержащие хлор. Следовательно, процесс гидродехлорирования может быть использован для переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый углерод, при этом обеспечивается не только получение формиата натрия и перхлорэтилена, но и утилизация полихлорэтано́в.

Основной задачей нашего исследования являлось определение оптимальных условий процесса каталитического гидродехлорирования гексахлорэтана. Такие условия могут быть предсказаны на основании кинетических данных и достигнуты при

определенных значениях температуры, давления и времени контакта.

Кинетику реакции превращения гексахлорэтана изучали в интервале температур 353—393 К и парциальных давлений водорода 50—810 кПа. Для исследования использовали статический метод: реакцию осуществляли в замкнутом объеме автоклава с определенным количеством исходного вещества. При этом определяли зависимость изменений концентраций реагентов от времени, общего давления, исходного состава и температуры.

Парциальное давление водорода в каждом эксперименте определяли как разницу начального и рабочего давлений в реакционной системе: в автоклаве с помощью азота создавали некоторое начальное давление, превышающее сумму парциальных давлений всех продуктов реакции. Затем путем подачи водорода устанавливали необходимое для опыта рабочее давление, которое далее поддерживалось автоматически.

Так как исследование процесса проводилось в достаточно узком интервале температур и давлений, то было сделано допущение, что скорость реакции гидродехлорирования гексахлорэтана может быть описана степенным уравнением

$$w_{\text{ГХЭ}} = k_{\text{ГХЭ}} C_{\text{ГХЭ}}^m P_{\text{H}_2}^n C_{\text{кат}} \quad (9)$$

С целью определения порядка реакции по гексахлорэтану (m) были проведены серии экспериментов при постоянной концентрации катализатора ($C_{\text{кат}}$) и постоянном парциальном давлении водорода ($P_{\text{H}_2}^n$). В этом случае было правомерным ввести концентрации этих реагентов в константу скорости (k_1). Тогда кинетическое уравнение (9) приняло вид

$$w_{\text{ГХЭ}} = k_1 C_{\text{ГХЭ}}^m, \quad (10)$$

где

$$k_1 = k_{\text{ГХЭ}} P_{\text{H}_2}^n C_{\text{кат}} \quad (11)$$

Интегральный вид уравнения (10):

$$k_1 t = \frac{C_{\text{ГХЭ},0}^{1-m} - C_{\text{ГХЭ}}^{1-m}}{1-m} \quad \text{при } m \neq 1, \quad (12)$$

$$k_1 t = \ln \frac{C_{\text{ГХЭ},0}}{C_{\text{ГХЭ}}} \quad \text{при } m = 1, \quad (13)$$

где $C_{\text{ГХЭ},0}$ и $C_{\text{ГХЭ}}$ — начальная и текущая концентрации ГХЭ соответственно.

Математическая обработка экспериментальных данных по уравнениям (12) и (13) показала, что наилучшая сходимость значений константы скорости k_1

имеет место при $m = 1$. Графическая интерпретация полученных результатов представлена на рис. 3.

Затем из уравнения (11) при различных парциальных давлениях водорода был определен порядок по водороду $n = 0,5$. Графическая интерпретация полученных результатов представлена на рис. 4.

При подстановке значений парциального давления водорода и концентрации катализатора при различных температурах (353–393 К) в уравнение (11) были рассчитаны константы скорости реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана. Полученные данные представлены на рис. 5 в координатах линеаризации уравнения Аррениуса. Из них определены наблюдаемая энергии активации $16200 \pm \pm 400$ Дж/моль и предэкспоненциальный множитель

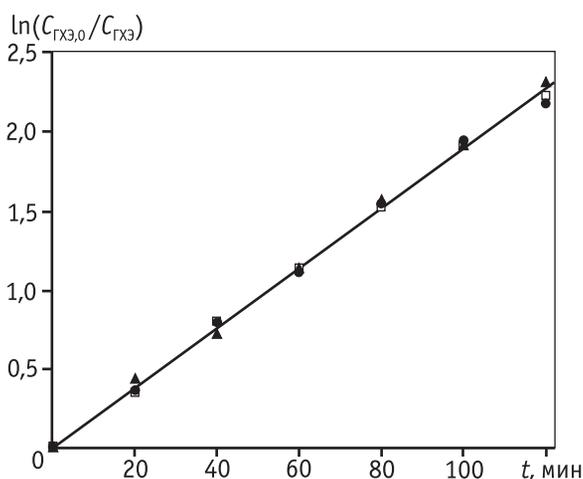


Рис. 3. Линеаризация кинетических данных для реакции первого порядка, полученных в периодических условиях при начальных концентрациях ГХЭ ($C_{ГХЭ,0}$), моль/л: 0,494 (□), 0,821 (●), 1,140 (▲). ($T = 393$ К, $P_{H_2} = 507$ кПа, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

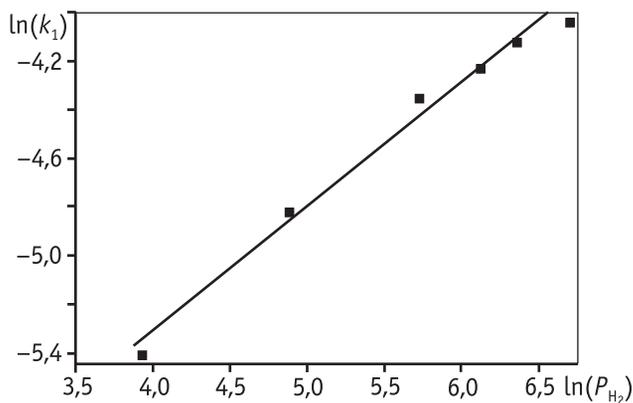


Рис. 4. Линеаризация зависимости k_1 от парциального давления водорода ($t = 60$ мин, $T = 373$ К, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

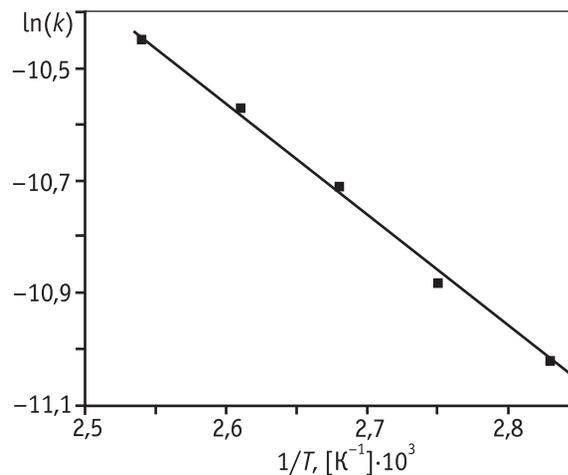


Рис. 5. Линеаризация уравнения Аррениуса для реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана в среде водного раствора гидроксида натрия ($P_{H_2} = 507$ кПа, $C_{кат} = 9$ г/л, $C_{NaOH} = 6,25$ моль/л)

$k_0 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ [л/(г_{кат}·с·Па^{0,5})]. Таким образом, кинетическое уравнение реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана на палладиевом катализаторе имеет вид

$$w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm 400) / RT] \times C_{ГХЭ} C_{кат} P_{H_2}^{0,5}, \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}). \quad (14)$$

Низкое значение наблюдаемой энергии активации вряд ли может характеризовать реакции, протекающие в кинетической или внутренне-диффузионной области, но в то же время соизмеримо с теплотой растворения органических веществ в воде. Вероятней всего, именно растворимость гексахлорэтана в реакционной массе является лимитирующей стадией процесса его гидродеchlorирования.

Заключение

Изучены закономерности протекания реакции гидродеchlorирования гексахлорэтана на палладиевом катализаторе. Показано, что единственным продуктом реакции является перхлорэтилен, т.е. превращение гексахлорэтана идет за счет реакции отщепления двух атомов хлора.

Изучена кинетика реакции каталитического гидродеchlorирования гексахлорэтана в присутствии водного раствора гидроксида натрия. Показано, что лимитирующей стадией процесса является растворимость продукта в водно-щелочной реакционной массе.

Исследованы закономерности реакций гидродеchlorирования пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэта-

на, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Установлено, что с уменьшением содержания числа атомов хлора в молекуле полихлорэтана увеличивается доля реакций замещения хлора на водород; реакционная способность продуктов при этом уменьшается.

При проведении гидрохлорирования полихлорэтанов в присутствии водного раствора гидроксида натрия преимущественно протекают реакции щелочного дегидрохлорирования с дальнейшим гидрированием продуктов до этана и этилена.

Экспериментально доказана возможность использования метода каталитического гидрохлорирования хлоруглеводородов в присутствии рас-

творов гидроксида натрия для переработки хлорорганических отходов, содержащих четыреххлористый водород и полихлорэтаны.

Литература

1. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А. Каталитическое гидрохлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 1. Превращения четыреххлористого углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 39—47.
2. Промышленный катализ в лекциях № 2. 2005 / Под ред. проф. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005. С. 87—91.

УДК 541.128.3 + 66.048.6

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ SiMoO₄/БАЗАЛЬТОВОЕ ВОЛОКНО ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГА САЖИ

© 2013 г. **К.С. Макаревич,
Е.А. Кириченко,
Н.В. Лебухова,
Н.Ф. Карпович**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Введение

Потребность в активных катализаторах комплексной очистки выбросов дизельных двигателей автомобильного транспорта обусловила наблюдающийся в последние годы значительный рост числа исследований, направленных на разработку катализаторов окисления углеводородов, СО и сажевых частиц. Известно большое число простых и сложных оксидов переходных металлов, катализирующих горение сажи [1—7]. В наших работах [8, 9] показана перспективность использования медно-молибдат-

ных систем различного состава для снижения температуры окисления сажи.

Для очистки выбросов дизельных двигателей разработаны и введены в эксплуатацию сажевые фильтры, способные обеспечить улавливание и каталитический дожиг сажевых частиц. На поверхности или в объеме сажевых фильтров, конструкция которых, как правило, имеет сложную многоканальную форму, размещают катализатор, нанесенный на керамический материал. Носитель катализатора должен обладать необходимыми химическими свойствами и адгезией, позволяющей удерживать на своей поверхности активный компонент, обеспечивать доступ реагирующего вещества к его поверхности, быть термически и химически устойчивым в условиях катализа. Для широкомасштабного применения катализаторы дожига дизельной сажи должны иметь низкую себестоимость,

Макаревич К.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Тел.: (421) 222-69-56.
E-mail: makarevich7@mail.ru

Кириченко Е.А. – аспирант того же института. E-mail: himicc@mail.ru

Лебухова Н.В. – канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: lnv1@yandex.ru

Карпович Н.Ф. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: _knf@mail.ru

а технология их получения — простое аппаратурное оформление и высокую производительность. Определенные перспективы с точки зрения стоимости и доступности сырья имеет использование в качестве керамического носителя природных алюмосиликатных материалов, обладающих дисперсно-волоконистой структурой. Например, базальтовые волокна, образованные стеклообразными нитями длиной от 4,5 до 7 см и диаметром 1,5—6 мкм, отличаются термической стойкостью к плавлению до 950 °С, сохранением устойчивости к механическим деформациям до 700 °С, химической стойкостью к действию агрессивных газовых сред [10, 11]. Стекловолоконистые материалы имеют невысокую удельную поверхность, однако наличие в химическом составе базальта разнообразных катионов может обеспечить взаимодействие носителя и катализатора с образованием промежуточного слоя, обладающего достаточно высокой адгезией. Базальтовое волокно как исходный материал применяется для производства тканей, сеток с различными размерами ячеек, мягких и жестких картонов, которые успешно используют при изготовлении адсорбционно-активных фильтров очистки воздуха и отходящих газов на металлургических и химических предприятиях [12].

Целью настоящей работы является получение композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно и исследование их активности при каталитическом окислении сажи.

Экспериментальная часть

В качестве носителей катализатора использовали волокна, полученные из базальтов Марусинского месторождения Хабаровского края РФ, состав (мас. %): SiO_2 (52,67), Al_2O_3 (16,03), $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (11,47), CaO (7,19), MgO (5,63), MnO (0,14), TiO_2 (2,22), Na_2O (3,29), K_2O (0,89). Синтез массивных медно-молибдатных катализаторов проводили методом последовательного пиролиза полимерно-солевых систем [13]. Растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в 5 %-ной азотной кислоте), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, взятые в количествах, отвечающих требуемому соотношению металлов, добавляли в предварительно приготовленный раствор поливинилового спирта (марка 16/1). Использовались реактивы марок «ХЧ» и «ЧДА». Растворитель из полученного полимерно-солевого геля удаляли при температуре 80 °С до образования гомогенной пасты, которую затем нагревали в печи в атмосфере воздуха при последова-

тельном повышении температуры от 200 до 550 °С до полного разложения органических соединений и образования оксидных фаз. Для формирования композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно использовали полимерно-солевой гель с эквимолярным соотношением Cu и Mo . Базальтовую вату (1,0 г) пропитывали гелем (2,5 мл), в котором концентрация солей металлов соответствовала композициям, включающим 1, 5 и 10 % катализатора CuMoO_4 от массы носителя. Далее обработка образцов осуществлялась в том же температурном режиме, что и синтез медно-молибдатных соединений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-7 с использованием CuK_α -излучения. Поверхность каталитических композиций исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа EVO-40, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Rontec, с уточнением содержания элементов на спектрометре с волновой дисперсией типа 35-SDS JEOL. Оценка удельной поверхности катализаторов проведена на анализаторе Sorbi 4.1 по тепловой адсорбции азота, погрешность в определении не превышала 4 %.

Сажу (ГОСТ 12222–78, марка В) смешивали с синтезированными катализаторами, а также с исходным базальтовым волокном и Al_2O_3 в массовом соотношении 1 : 20. Каталитическое горение сажи исследовали методом термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 449 F3. Скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин, скорость подачи воздуха в реактор — 50 мл/мин. Температуру начала горения сажи (t_0) оценивали по термогравиметрическим (ТГ) кривым, максимальную скорость (v_{max}) и температуру (t_{max}) процесса — по экстремумам дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ), точность определения составляла ± 2 °С. Соотношение оксидов CO и CO_2 в продуктах сгорания сажи определяли с помощью газоанализатора Инфракар М-1 (диапазоны измерений CO — $0\text{--}7 \pm \pm 0,42$ %, CO_2 — $0\text{--}16 \pm 0,96$ %). Селективность окисления сажи $\eta(\text{CO}_2)$ определяли из соотношения $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) \cdot 100$ %.

Результаты и обсуждение

Согласно данным СЭМ (рис. 1) морфология исходного базальтового волокна после нанесения катализатора (CuMoO_4) не претерпевает существенных изменений. Медно-молибдатная фаза пок-

рывает волокна тонкой пленкой неоднородной текстуры (рис. 1, б). На поверхности этой пленки находится слой толщиной 0,1–0,5 мкм, который состоит из скоплений мелких кристаллитов (см. рис. 1, в). В составе образца также присутствует некоторое количество агломератов частиц молибдатной фазы, расположенных вне базальтового волокна, что, по-видимому, обусловлено избыточным содержанием катализатора в составе композиции (см. рис. 1, а). По данным микроэлементного анализа катионный состав этой фазы (спектр 1) близок к CuMoO_4 (Cu — 16,68 ат.%, Mo — 16,87 ат.%, остальное — кислород). В составе тонкой пленки на поверхности волокон (спектр 2) фиксируется почти двукратный избыток молибдена по отношению к меди (Cu — 0,67 ат.%, Mo — 1,44 ат.%). Содержание других элементов (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na) соответствует составу базаль-

та. В слое покрытия, состоящем из скоплений кристаллитов, соотношение меди и молибдена (Cu — 22,95 ат.%, Mo — 17,04 ат.%), напротив, указывает на присутствие более богатого медью молибдата $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (спектр 3). Следует также отметить повышенную по отношению к другим элементам, входящим в состав базальта, концентрацию железа (2,92 ат.%) в этой части покрытия.

Согласно данным РФА в составе композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно фактически присутствует несколько молибдатных фаз. На рентгенограмме исходного базальтового волокна (рис. 2, а) в области малых углов рентгеновского спектра просматривается гало, характерное для стеклообразного состояния силикатов. В спектре образца с нанесенным катализатором (рис. 2, б) регистрируются рентгеновские линии, соответствующие молибдатам CuMoO_4 (ASTM:22-242) и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (ASTM:24-55). Присутствуют также дополнительные рефлексы, отличающиеся от спектра $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ сдвигом в область больших углов на $\Delta 2\theta = 0,05 \pm 0,43^\circ$, которые по результатам микроэлементного анализа могут быть отнесены к медно-молибдатной фазе, модифицированной внедрением катионов железа в ее структуру. Для проверки этого предположения был синтезирован образец с добавкой железа, рассчитанной в соответствии с данными спектра 3 (см. рис. 1, в) на замещение 9 ат.% меди в составе $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. РФА показал идентичность спектра полученной молибдатной фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и дополнительных рефлексов, наблюдаемых на рентгенограмме композиции CuMoO_4 /базальтовое волокно (см. рис. 2, в).

Сопоставление данных РФА и элементного анализа позволяет полагать, что железо, входящее в состав базальта, участвует в формировании каталитического слоя на поверхности базальтового волокна. По-видимому, при нанесении кислого полимерного геля на поверхность волокон происходит

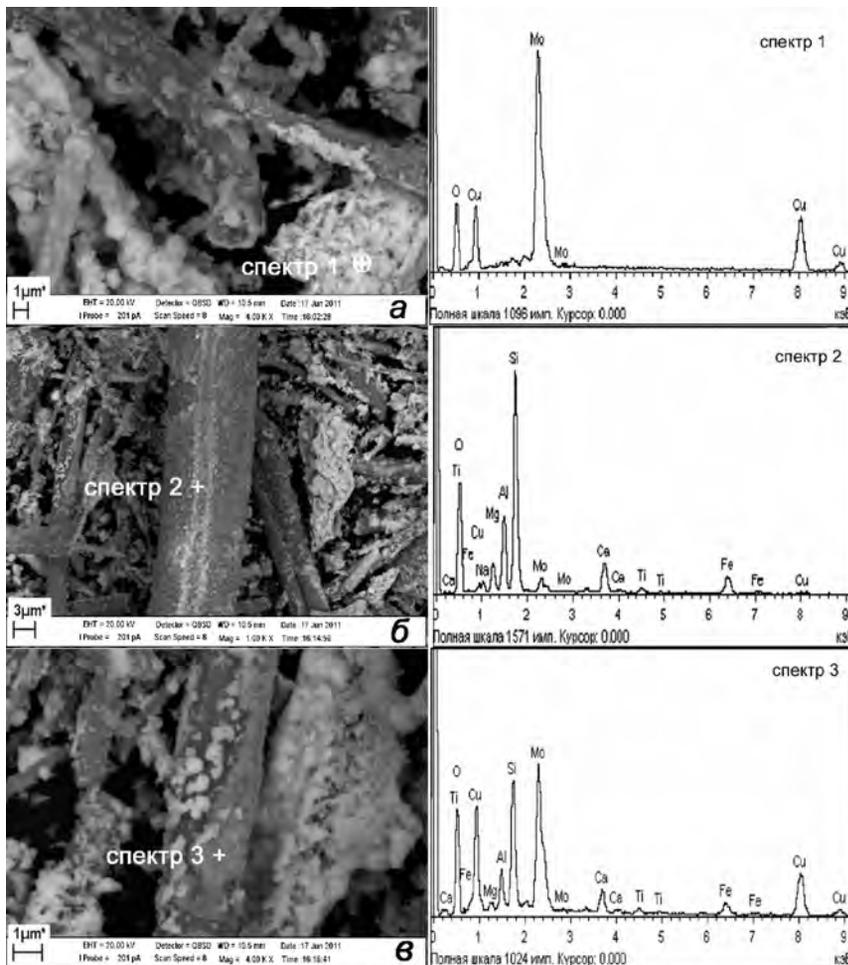


Рис. 1. СЭМ изображения композиции (10 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно (медно-молибдатная фаза – светлое поле) и микроэлементный анализ различных участков:

а – в отдельных частицах; б – в тонкой пленке на поверхности волокна; в – в кристаллитах на поверхности тонкой пленки

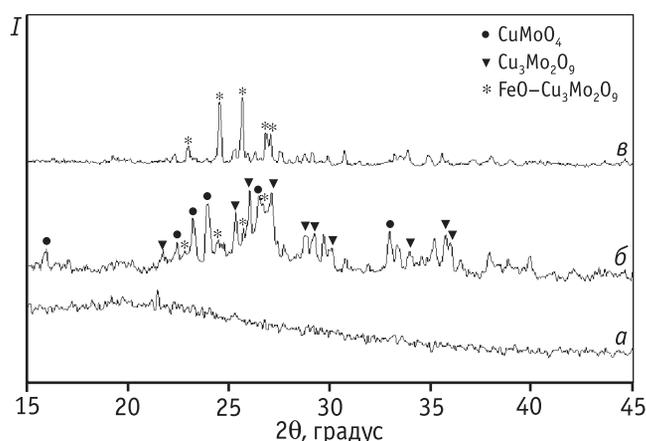


Рис. 2. Рентгенограммы базальтового волокна (а), композиции (10 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно (б), фазы (9 ат.%) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (в)

частичное выщелачивание железа из структуры базальта. Подобные процессы при обработке базальта различными реагентами описаны в ряде публикаций [13, 14]. Тогда более высокую по сравнению с медью концентрацию молибдена в составе пленки, примыкающей к поверхности волокна, можно объяснить образованием молибдатов железа. Возникающий при этом избыток меди приводит к кристаллизации $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и модифицированной катионами железа фазы $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Весьма вероятно, что формирование железо-молибдатного промежуточного слоя обеспечивает закрепление медно-молибдатных фаз на поверхности базальтоволоконного носителя. Дополнительные исследования показали, что выщелачивание железа из базальта оказывает значительное влияние на морфологию его поверхности. Удельная поверхность образцов, выдержанных в течение 0,5 ч при комнатной температуре в полимерно-солевом геле, возросла от 0,92 до 7,8 $\text{m}^2/\text{г}$, что указывает на формирование пористой структуры волокон. Таким образом, варьируя условия обработки исходных базальтовых волокон в пропиточном растворе, можно регулировать структуру их поверхности, что открывает возможности влияния на состав и адгезионные свойства нанесенного каталитического слоя.

Результаты изучения процесса каталитического горения сажи в присутствии композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно, а также медно-молибдатных соединений, обнаруженных в их составе, представлены в таблице и на рис. 3. Значения удельной поверхности для рассматриваемых катализаторов близки: 1,1–1,6 $\text{m}^2/\text{г}$. Исследование массивных ката-

лизаторов показало, что фазы с большим содержанием меди — $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ — оказывают на температурный интервал сгорания сажи и селективность процесса по CO_2 более существенное влияние, чем CuMoO_4 (см. таблицу). Кроме того, в отличие от плавного изменения скорости окисления сажи, катализируемого CuMoO_4 , в случае как с $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (см. рис. 3), так и с $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, на ДТГ-кривых наблюдается участок резкого возрастания скорости процесса. Ранее было показано [15], что горение сажи в присутствии CuMoO_4 сопровождается реакциями восстановления и реокисления катализатора. Контактное взаимодействие CuMoO_4 и сажи приводит к восстановлению Cu^{2+} до Cu^+ с образованием соединений $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$,

Параметры горения сажи в присутствии медно-молибдатных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{удр}}$ $\text{m}^2/\text{г}$	t_0 , $^{\circ}\text{C}$	t_{max} , $^{\circ}\text{C}$	V_{max} , мг/мин	$\eta(\text{CO}_2)$, %
Базальтовое волокно (БВ)	0,92	381	471	0,2	85,1
(1 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,10	376	468	1,1	94,6
(5 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,23	353	404	4,3	98,6
(10 мас.%) CuMoO_4 /БВ	1,18	351	400	5,3	98,7
(5 мас.%) CuMoO_4 + БВ*		370	430	0,4	96,2
(5 мас.%) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ + БВ*		348	428	0,3	98,0
CuMoO_4	1,12	340	403	0,8	97,8
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,33	346	382	9,3	99,9
(9 ат.%) $\text{FeO-Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,61	340	377	7,1	99,9

* Образцы получены механическим смешением молибдатов с БВ.

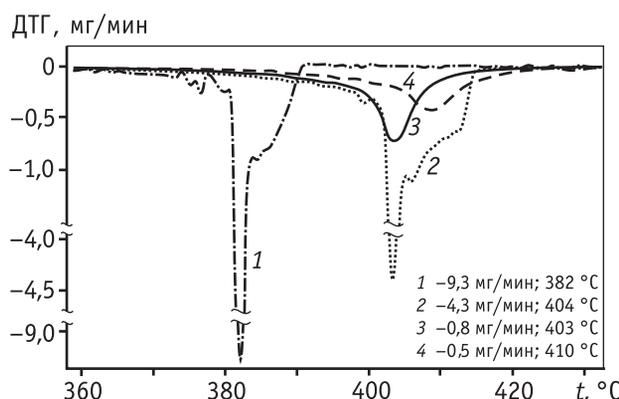


Рис. 3. ДТГ кривые каталитического горения сажи, смешанной с массивными образцами: 1 — $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, 3 — CuMoO_4 , композицией (5 мас.%) CuMoO_4 /базальтовое волокно: 2 — исходной, 4 — после использования в двух циклах сгорания сажи

при окислении которых формируется активная фаза $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, инициирующая реакцию каталитического горения углерода. Вследствие большего по сравнению с CuMoO_4 содержания меди в составе фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, формирование восстановленных форм происходит более интенсивно [16], что приводит к значительному ускорению каталитического процесса уже на начальной стадии. Как следует из полученных данных, присутствие железа в составе этой фазы не оказывает существенного влияния на ее селективность.

Окисление сажи, смешанной с оксидом алюминия, протекает в интервале температур 446–630 °С, что соответствует горению сажи в отсутствие катализатора [1]. Исходное базальтовое волокно обладает собственной слабой каталитической активностью в окислении углерода. Процесс, катализируемый базальтовым волокном, отличается от горения сажи в присутствии рассмотренных медно-молибдатных соединений низкой скоростью и температурным интервалом реакции от 381 до 512 °С. При нанесении на базальтовое волокно 1 мас.% молибдата меди активность почти не изменяется, однако она заметно возрастает с увеличением массовой доли катализатора в составе композиций до 5 мас.%. Композиции CuMoO_4 /базальтовое волокно, содержащие 5 и 10 мас.% активного компонента, сопоставимы по каталитическим свойствам, что подтверждается близостью температурных интервалов выгорания сажи на этих образцах. При этом в присутствии нанесенного катализатора область протекания реакции соответствует более низким температурам, чем для образцов, полученных механическим смешением волокна с молибдатными фазами CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Наблюдаемый эффект можно объяснить различием в дисперсности каталитического покрытия: средний размер частиц фазы молибдатов достигает 3 мкм, в то время как размер кристаллитов медно-молибдатного слоя, покрывающего поверхность волокон, не превышает 0,5 мкм.

Как следует из рис. 3, интенсивное увеличение скорости на начальном этапе горения сажи в присутствии полученных композиций обусловлено наличием в их составе фаз с высоким содержанием меди: $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Однако после двукратного использования композиции в условиях неизотермического протекания каталитического процесса до 420 °С форма ДТГ кривых и параметры процесса ($t_{\max} = 410$ °С, $V_{\max} = 0,5$ мг/мин, $\eta(\text{CO}_2) =$

$= 97,4$ %) становятся сопоставимыми с таковыми для массивного катализатора CuMoO_4 и далее с увеличением количества циклов сгорания сажи не изменяются. Известно, что соединение $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ разлагается в процессе каталитического горения углерода до CuMoO_4 и CuO [8]. По данным РФА, подобным образом, с образованием CuMoO_4 и оксидов CuO , Fe_2O_3 , происходит разложение фазы $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ при протекании каталитической реакции. Известно, что оксиды меди и железа по сравнению с медно-молибдатными соединениями показывают гораздо меньшее снижение температуры окисления углерода [1, 15]. Таким образом, наблюдаемая активность композиций и стабильность параметров каталитического процесса после двух циклов каталитического сгорания сажи обусловлены образованием CuMoO_4 в составе медно-молибдатного слоя, нанесенного на поверхность базальтового волокна.

Заключение

Пиролиз полимерно-солевых систем применен для формирования медно-молибдатных покрытий на базальтовых волокнах. Методами СЭМ и РФА выявлены неоднородность фазового состава и различное распределение элементов в медно-молибдатном слое, сформированном на поверхности волокон в виде тонкой пленки, которая покрыта слоем толщиной 0,1–0,5 мкм, состоящим из мелких кристаллитов. Полученные данные позволяют полагать, что при нанесении на волокна полимерно-солевого геля с исходным эквимолярным соотношением Cu и Mo происходит частичное выщелачивание железа из структуры базальта. Железо-молибдатный промежуточный слой (тонкая пленка, примыкающая к поверхности волокна), образующийся при последующем пиролизе, обеспечивает закрепление медно-молибдатных фаз на поверхности носителя, а возникающий избыток катионов меди в составе полимерно-солевого геля приводит к кристаллизации фаз $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (кристаллиты на поверхности тонкой пленки). Фазы $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ оказывают более существенное влияние на температурный интервал и скорость сгорания сажи, чем CuMoO_4 , однако в процессе окисления углерода они разлагаются с образованием CuMoO_4 , CuO и соответственно Fe_2O_3 . Каталитические свойства композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно, включающих 5 мас.% нанесенного катализатора, после двух циклов каталитического сго-

рания сажи становятся сопоставимы со свойствами массивного образца CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403$ °C, $V_{\text{max}} = 0,8$ мг/мин, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8$ %).

Литература

1. *Stanmore B.R., Brilhas J.F., Gilot P.* The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and model // *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 2247.
2. *Machida M., Murato Y., Kishikawa K., Ikeue K.* On the reasons for high activity of CeO_2 catalyst for soot oxidation // *Chem. of mater.* 2008. Vol. 20. № 13. P. 4489.
3. *Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D.* et al. Effect of copper addition on the activity and selectivity of oxide catalysts in the combustion of carbon particulate // *Stud. Surf. in Sci. and Catal.* 2000. Vol. 130. P. 2159.
4. *Craenenbroeck J. V., Andreeva D., Tabakova T.* et al. Spectroscopic Analysis of Au—V-Based Catalysts and Their Activity in the Catalytic Removal of Diesel Soot Particulates // *J. Catal.* 2002. Vol. 209. P. 515.
5. *Peng X., Lin H., Shanguan W., Huang Z.* Physicochemical and Catalytic Properties of $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ for Simultaneous Removal of NO_x and Soot: Effect of Cu Substitution Amount and Calcination Temperature // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. № 26. P. 8822.
6. *Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S.* Redox properties of a TiO_2 supported Cu-V-K-Cl catalyst in low temperature soot oxidation // *J. of Mol. Catal. A: Chemical*. 2003. Vol. 204—205. P. 673.
7. *Milt V.G., Querini C.A., Miró. E.E.* Thermal analysis of $\text{K}(x)/\text{La}_2\text{O}_3$, active catalysts for the abatement of diesel exhaust contaminants // *Thermochim. Acta*. 2003. Vol. 404. P. 177.
8. *Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г.* Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами // *Катализ в промышленности*. 2008. № 6. С. 35.
9. *Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф.* Каталитические свойства CuMoO_4 , модифицированного добавками Co, Ni и Ag // *Неорганические материалы*. 2010. Т. 46. № 12. С. 1494.
10. *Джигирис Д.Д., Махова М.Ф.* Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002.
11. *Макаревич К.С., Верхотуров А.Д., Косицына Н.П., Бруй В.Н., Лазькова И.В.* Влияние минерального состава некоторых магматических пород на процесс получения из них базальтового волокна // *Химическая технология*. 2006. № 3. С. 8.
12. *Бекман И.Н.* Диагностика базальтовых волокнистых адсорбентов // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. Т. 44. 2003. № 5. С. 342.
13. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Остроушко И.П.* Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. № 12. С. 1490.
14. *Рабинович Ф.Н., Зуева В.Н., Макеева Л.В.* Стойкость базальтовых волокон в среде гидратирующих цементов // *Стекло и керамика*. 2001. № 12. С. 12.
15. *Чигрин П.Г.* Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно-молибдатных систем. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. РАН; ДВО; Институт химии. Владивосток, 2012. 21 с.
16. *Machej T., Ziolkowski J.* Phase Relations in the Cupric Molybdates-Cuprous Molybdates System // *J. Solid State Chem.* 1980. Vol. 31. P. 145.

УДК 544.478.12; 544.723.23

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

© 2013 г. **М.В. Назаров**¹,
А.И. Ласкин¹, **И.Р. Ильясов**¹,
А.А. Ламберов¹, **А.Ш. Бикмурзин**²,
В.М. Шатилов², **И.Ф. Назмиева**²

¹ ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

В процессе «хвостового» гидрирования ацетилена на заводе «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» исходная этан-этиленовая фракция (ЭЭФ) помимо метана, этана, пропана и пропилена содержит более 82,0 об.% этилена и около 2,0 об.% (20 000 ppm) ацетилена, концентрацию которого перед полимеризацией необходимо понизить до 1 ppm [1, 2]. Очистку этилена от примесей ацетилена проводят методом селективного гидрирования на катализаторах, в состав которых входит палладий, нанесенный на оксид алюминия. Эти катализаторы показывают высокую активность в реакции гидрирования ацетилена (конверсия $\approx 100\%$), однако характеризуются низкой селективностью превращения ацетилена в этилен (потери этилена составляют до 1 об.%) и высокой скоростью дезактивации катализатора углеродородными отложениями, что обуславливает непродолжительный (менее 8 мес.) межрегенерационный период их работы. Реакции гидрирования ацетилена в этилен ($\Delta H = -176$ кДж/моль) и этилена в этан ($\Delta H = -138$ кДж/моль) протекают с выделением теп-

ла, вследствие чего нежелательное гидрирование этилена может привести не только к его потерям, но и к возникновению неконтролируемой экзотермической реакции, приводящей к росту температуры реакции и исчерпывающему гидрированию алкина. Поэтому катализатор должен обеспечить максимальную скорость гидрирования ацетилена в этилен при минимальных скоростях побочных реакций.

На кафедре физической химии Казанского (Приволжского) федерального университета был разработан промотированный кобальтом палладиевый катализатор СГА-2М ($\text{Pd-Co}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $C_{\text{Pd}} = 0,025$ мас.%, мольное соотношение палладия и промотора 1,0 : 2,0) [3], показавший высокие значения активности и селективности в лабораторных испытаниях. Для подтверждения эффективной работы катализатора в условиях промышленной эксплуатации необходимо проведение опытно-промышленных испытаний на реальных сырьевых потоках.

Целью данной работы были оптимизация условий процесса гидрирования ацетилена в ЭЭФ на катализаторе СГА-2М и оценка межрегенерационного периода его работы и возможности дальнейшего промышленного применения.

Экспериментальная часть

Опытно-промышленные испытания катализатора проводили на пилотной установке завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» в двух последовательно расположенных адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора (см. рисунок). В качестве исходных сырьевых потоков использовали ЭЭФ (табл. 1) и водородную фракцию (табл. 2). Скорость подачи ЭЭФ и водородной фракции на входе в первый и второй

Назаров М.В. – инженер Казанского (Приволжского) федерального университета. Тел.: (843) 231-53-46. E-mail: humic-acid@mail.ru

Ласкин А.И. – инженер того же университета. Тел. тот же. E-mail: artemka166@mail.ru

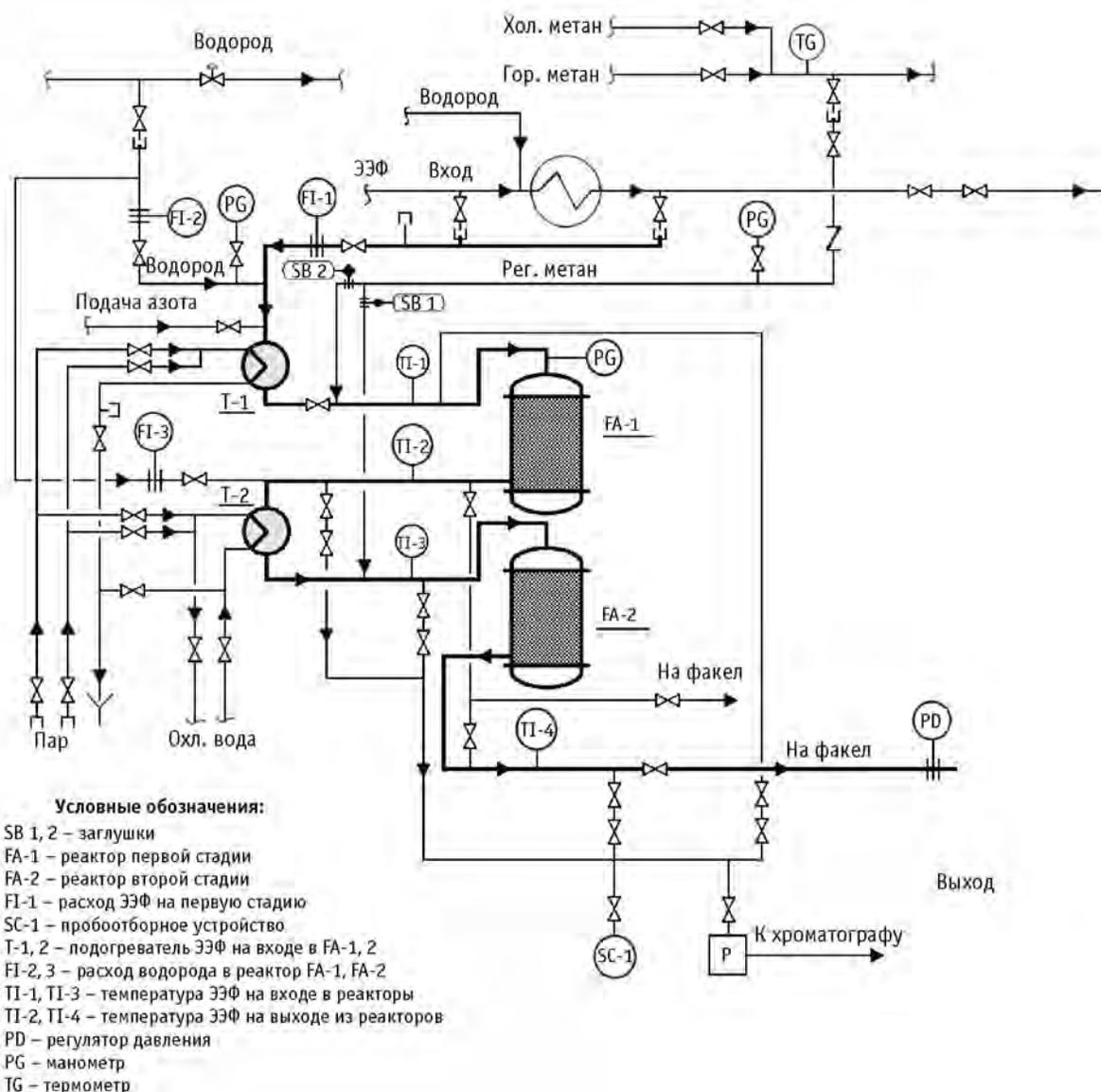
Ильясов И.Р. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. E-mail: ilildar@yandex.ru

Ламберов А.А. – д-р техн. наук, проф. того же университета. Тел. тот же. E-mail: lamberov@list.ru

Шатилов В.М. – канд. техн. наук, гл. инженер завода «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-72-70

Бикмурзин А.Ш. – зам. генерального директора – директор дирекции строящегося комплекса олефинов ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-73-93

Назмиева И.Ф. – канд. техн. наук, начальник ЛГУ Научно-технического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (8555) 37-72-70. E-mail: ntc@nknh.ru



Блок-схема пилотной установки для испытания катализатора СГА-2М в процессе селективного гидрирования ЭЭФ

Таблица 1
Состав этан-этиленовой фракции

Компонент	Содержание	
	мас. %	об. %
Метан	0,08	0,043
Этан	16,4	15,05
Этилен	80,5	81,08
Пропилен	0,2	0,3
Ацетилен	1,5	1,6
ΣC_{4+}	0,00023	0,0004
CO	Не более 7 ppm	

Таблица 2
Состав водородной фракции

Компонент	Содержание, об. %
Водород	≈94,0
Метан	≈6,0
Монооксид углерода	Не более 10 ppm

реакторы контролировали с помощью расходомеров FI-1 и FI-2, FI-3. Нагрев или охлаждение потока на входе в первый и второй реакторы осуществляли с помощью теплообменников T-1 и T-2, контролируя температуру сырья на входе в реакторы по термодатчикам TI-1 и TI-2 соответственно. Общая масса катализатора в реакторах составляла около 14 кг.

Процесс гидрирования проводили при варьировании температуры на входе в реакторы в диапазоне от 20 до 70 °С, скорости подачи сырья от 500 до 3000 ч⁻¹, мольном соотношении водорода и ацетилена (0,9—1,6) : 1,0 и постоянном давлении в системе 21,0 атм. Контроль и поддержание давления в технологической схеме осуществляли регулятором давления (PD) на линии выхода гидрогенизата.

Катализатор после загрузки в реакторы последовательно восстанавливали и осушали в потоках водородной фракции и азота соответственно при 160 °С и скорости подачи потока 10 м³/ч. Время восстановления катализатора для полного перевода Pd в нулевую степень окисления было выбрано на основании лабораторных данных и составляло 8 ч. Осушку в токе сухого азота (точка росы: -50 °С) проводили до остаточного содержания влаги на выходе из реактора 10 ppm. Количество влаги в азоте определяли измерителем влажности газов ИВГ-1 К-П.

Состав сырьевых потоков и контактного газа на выходе из реакторов анализировали на хроматографе Hitachi с пламенно-ионизационным детектором, фазой себаконитрила на хромосорбе Р в набивной колонке. Содержание водорода и азота определяли на хроматографе Fisons GC 8000 с детектором по теплопроводности, используя колонку с молекулярными ситами 13 X.

По результатам хроматографического анализа рассчитывали:

— конверсию ацетилена ($K_{C_2H_2}$, %) как отношение интегрального количества прореагировавшего ацетилена к количеству ацетилена в исходном сырье: $K_{C_2H_2} = (\Delta[C_2H_2]/[C_2H_2]_{исх}) \cdot 100$ %;

— селективность по этилену ($S_{C_2H_4}$, %) как отношение интегрального количества образовавшегося этилена (прирост этилена) к интегральному коли-

честву превращенного ацетилена (убыль ацетилена): $S_{C_2H_4} = (\Delta[C_2H_4]/\Delta[C_2H_2]) \cdot 100$ %.

Обсуждение результатов

Опытно-промышленные испытания катализатора СГА-2М проводились с целью оптимизации условий гидрирования ацетилена в первом и втором реакторах для достижения суммарной конверсии ацетилена 100 % с максимальным выходом этилена. Выбор последовательной двухреакторной системы был обусловлен относительно высокой (≈ 2 об.%) концентрацией ацетилена в исходной ЭЭФ. Если проводить реакцию гидрирования в одном реакторе, то экзотермический эффект гидрирования ацетилена будет служить причиной роста температуры по слою катализатора, что негативно отразится на селективности по этилену. Минимальная концентрация ацетилена, которую можно селективно прогидрировать до этилена в достаточно мягких условиях, составляет 0,5 об.%, что соответствует остаточному содержанию ацетилена при 70 % конверсии в первом реакторе с последующим «догидрированием» ацетилена во втором реакторе.

На первом этапе оптимизировали параметры гидрирования ЭЭФ в первом реакторе, варьируя скорость подачи углеводородного сырья (500—3000 ч⁻¹), мольное соотношение водорода и ацетилена в пределах (0,9—1,5) : 1,0 и температуру сырья от 25 до 65 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3—5.

Увеличение скорости подачи ЭЭФ с 500 до 1500 ч⁻¹ при постоянной температуре сырьевого потока на входе в первый реактор (50 °С) и мольном соотношении водорода и ацетилена 1,2 : 1,0 сопровождается уменьшением конверсии ацетилена на 2,0 % (с 87,3 до 85,3 %), прирост этилена составляет 0,41 об.%. (см.

Таблица 3

Влияние скорости подачи ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)

Скорость подачи ЭЭФ, ч ⁻¹	500	1000	1500	2000	2500	3000
Убыль ацетилена, об.%	1,40	1,39	1,36	1,30	1,24	1,14
Прирост этилена, об.%	—	0,20	0,41	0,39	0,36	0,36
Убыль этилена, об.%	0,16	—	—	—	—	—
Прирост этана, об.%	1,55	1,10	0,95	0,90	0,87	0,78
Конверсия ацетилена, %	87,3	86,9	85,3	81,2	77,4	71,5
Селективность по этилену, %	—	14,1	29,8	30,1	29,2	31,5

Условия процесса: 21 атм, 50 °С, H₂ : C₂H₂ = 1,2 : 1,0.

Таблица 4

Влияние температуры ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)

Температура, °С	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Убыль ацетилена, об.%	0,98	1,05	1,15	1,24	1,29	1,37	1,40	1,43	1,41
Прирост этилена, об.%	0,31	0,44	0,58	0,68	0,53	0,41	0,14	–	–
Убыль этилена, об.%	–	–	–	–	–	–	–	0,11	0,20
Прирост этана, об.%	0,67	0,61	0,57	0,55	0,76	0,95	1,20	1,50	1,60
Конверсия ацетилена, %	61,3	65,8	72,1	77,2	80,9	85,3	87,5	89,6	87,8
Селективность по этилену, %	31,6	42,1	50,2	55,4	41,3	29,8	10,1	–	–

Условия процесса: 21 атм, $H_2 : C_2H_2 = 1,2 : 1,0$, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч⁻¹.

Таблица 5

Влияние мольного соотношения $H_2 : C_2H_2$ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (первый реактор)

$H_2 : C_2H_2$, моль/моль	0,9 : 1,0	1,0 : 1,0	1,1 : 1,0	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0	1,4 : 1,0	1,5 : 1,0
Убыль ацетилена, об.%	1,05	1,14	1,19	1,24	1,31	1,35	1,47
Прирост этилена, об.%	0,84	0,93	0,86	0,68	0,54	0,39	0,11
Убыль этилена, об.%	–	–	–	–	–	–	–
Прирост этана, об.%	0,20	0,21	0,33	0,55	0,77	0,96	1,36
Конверсия ацетилена, %	65,3	71,3	74,6	77,2	82,1	84,5	92,1
Селективность по этилену, %	80,2	81,4	72,3	55,4	41,2	29,1	7,2

Условия процесса: 21 атм, 40 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч⁻¹.

табл. 3). Последующее увеличение скорости подачи ЭЭФ с 1500 до 3000 ч⁻¹ приводит к уменьшению конверсии ацетилена на 13,8 % (с 85,3 до 71,5 %), прирост этилена снижается с 0,41 до 0,36 об.%. На основании полученных данных для дальнейших испытаний была выбрана скорость подачи ЭЭФ, равная 1500 ч⁻¹, при которой наблюдается высокая конверсия ацетилена (85,3 %) с наибольшим приростом по этилену (0,41 об.%) Селективность по этилену составляет 29,8 %.

Повышение температуры сырьевого потока на входе в первый реактор с 25 до 40 °С при мольном соотношении водорода и ацетилена 1,2 : 1,0 приводит к росту конверсии ацетилена с 61,3 до 77,2 % и увеличению выхода этилена на 0,37 об.%. Селективность по этилену (см. табл. 4) увеличивается на 23,8 % (с 31,6 до 55,4 %). Более низкие значения селективности по этилену при 25 °С по сравнению с соответствующими значениями при 40 °С, вероятно, обусловлены меньшей скоростью десорбции с поверхности палладиевых частиц образующегося этилена и его последующего гидрирования до этана.

При дальнейшем повышении температуры (с 40 до 65 °С) концентрация этилена в продуктах реакции уменьшается на 0,2 об.%, по сравнению с его содержанием в исходном сырье, что, вероятно, связано с активацией центров, обуславливающих адсорбцию этилена и протекание побочной реакции его гидрирования до этана. Оптимальной является температура 40 °С, при которой получено наиболее высокое значение селективности по этилену — 55,4 % при конверсии ацетилена 77,2 %.

Влияние мольного соотношения водорода и ацетилена оценивали при скорости подачи ЭЭФ 1500 ч⁻¹ и постоянной температуре на входе в первый реактор, равной 40 °С. (см. табл. 5). Как следует из полученных данных, увеличение мольного соотношения $H_2 : C_2H_2$ от 0,9 : 1,0 до 1,5 : 1,0 сопровождается ростом конверсии ацетилена от 65,3 до 92,1 %. При этом наибольшее значение селективности по этилену 81,4 % (при конверсии ацетилена 71,3 %) достигается при мольном соотношении $H_2 : C_2H_2 = 1,0 : 1,0$, которое можно считать оптимальным.

Таблица 6

Влияние температуры ЭЭФ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М (второй реактор) и суммарные показатели двухреакторной системы

Температура, °С	40	45	50	55	60	65	70
Убыль ацетилена, об. %	0,20	0,31	0,39	0,46	0,44	0,46	0,45
Прирост этилена, об. %	0,01	0,02	0,05	0,08	0,07	0,05	0,03
Убыль этилена, об. %	–	–	–	–	–	–	–
Прирост этана, об. %	0,20	0,28	0,33	0,37	0,37	0,41	0,42
Конверсия ацетилена, %	12,8	19,2	24,1	28,7	27,3	28,7	28,2
Селективность по этилену, %	1,1	7,2	13,1	18,2	15,3	10,1	7,5
Суммарная конверсия ацетилена, %	84,1	90,5	95,4	100,0	98,6	100,0	99,5
Суммарная селективность по этилену, %	69,2	65,7	64,2	63,3	63,1	60,9	60,5

Условия процесса: 21 атм, 55 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч⁻¹, Н₂ : С₂Н₂ = 1,6 : 1,0.

Таблица 7

Влияние мольного соотношения Н₂ : С₂Н₂ на показатели процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторе СГА-2М во втором реакторе и суммарные показатели двухреакторной системы

Н ₂ :С ₂ Н ₂ , моль/моль	1,2 : 1,0	1,3 : 1,0	1,4 : 1,0	1,5 : 1,0	1,6 : 1,0
Убыль ацетилена, об. %	0,39	0,40	0,46	0,46	0,46
Прирост этилена, об. %	0,16	0,15	0,16	0,12	0,08
Убыль этилена, об. %	–	–	–	–	–
Прирост этана, об. %	0,22	0,25	0,29	0,33	0,37
Конверсия ацетилена, %	24,1	25,3	28,7	28,7	28,7
Селективность по этилену, %	40,6	38,2	35,4	27,1	18,2
Суммарная конверсия ацетилена, %	95,4	96,6	100,0	100,0	100,0
Суммарная селективность по этилену, %	71,1	70,1	68,2	65,8	63,3

Условия процесса: 21 атм, 55 °С, скорость подачи ЭЭФ – 1500 ч⁻¹.

Таблица 8

Оценка межрегенерационного периода работы промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М

«Жесткий» режим – лабораторные испытания*		Стационарный режим – ОПИ**		Межрегенерационный период работы, мес.
Время до начала снижения активности, ч	Концентрация углерода, мас. %	Длительность испытаний, мес.	Концентрация углерода, мас. %	
173	12,9	2	2,1	До 12

* Условия лабораторных испытаний: 21 атм, 90 °С, 1500 ч⁻¹, Н₂ : С₂Н₂ = 1,0 : 1,0 моль/моль.
 ** Условия ОПИ: 21 атм, 1500 ч⁻¹, температура в 1-м реакторе 40 °С; температура в 2-м реакторе 55 °С; в 1-м реакторе Н₂ : С₂Н₂ = 1,0 : 1,0 моль/моль; во 2-м реакторе Н₂ : С₂Н₂ = 1,4 : 1,0 моль/моль.

В ходе первого этапа опытных испытаний определены оптимальные технологические параметры гидрирования ацетилена в ЭЭФ для катализатора СГА-2М в первом реакторе: давление в системе 21,0 атм, объемная скорость подачи углеводородного сырья 1500 ч⁻¹, температура ЭЭФ на входе в реактор

40 °С, мольное соотношение водорода и ацетилена 1,0 : 1,0. При этих параметрах конверсия ацетилена составляет 71,3 % при селективности по этилену 81,4 %.

На следующем этапе оптимизировали условия проведения процесса для катализатора, загруженного

во второй реактор, варьируя мольное соотношение водорода и ацетилен в интервале (1,2–1,6) : 1,0, температуру сырья на входе во второй реактор от 40 до 70 °С при давлении 21 атм. При этом условия гидрирования ЭЭФ в первом реакторе соответствовали оптимальным, а остаточное содержание ацетилена на выходе из первого реактора составляло ≈0,5 об. %.

Повышение температуры сырьевого потока на входе во второй реактор с 40 до 70 °С при постоянной скорости подачи ЭЭФ 1500 ч⁻¹, мольном соотношении H₂ : C₂H₂ = 1,6 : 1,0 приводит к росту конверсии ацетилена с 12,8 до 28,2 % и увеличению селективности по этилену с 1,1 до 7,5 %, проходя через максимум (18,2 %) при 55 °С (табл. 6). Суммарная конверсия ацетилена достигает 100 % с наибольшей селективностью по этилену в системе из двух реакторов, составляющей 63,3 %, при температуре 55 °С.

Уменьшение мольного соотношения водорода и ацетилена от 1,6 до 1,4 при неизменной конверсии ацетилена сопровождается увеличением селективности по этилену от 18,2 до 35,4 %. Дальнейшее снижение мольного соотношения от 1,4 до 1,2 приводит к уменьшению конверсии ацетилена во втором реакторе на 4,6 % (с 28,7 до 24,1 %) и соответствующему уменьшению суммарной конверсии со 100 до 95,4 %. Для второго реактора оптимальным является мольное соотношение H₂ : C₂H₂ = 1,4 : 1,0 (табл. 7), при котором суммарная конверсия ацетилена равна 100 % с селективностью по этилену 68,2 %.

Для прогнозирования межрегенерационного периода работы катализатора СГА-2М в условиях, соответствующих оптимальным, было оценено количество накопленного на поверхности катализатора углерода за двухмесячный период опытно-промышленных испытаний (табл. 8). В лабораторных условиях, при проведении процесса в «жестком» режиме, было определено количество углерода на катализаторе, при котором активность катализатора начинает снижаться, оно составило 12,9 мас. %. Межрегенерационный период работы катализатора ($t_{м.п}$, мес.) рассчитывали по формуле $t_{м.п} = [C_{лаб}/C_{ОПИ}]t_{ОПИ}$, где $C_{лаб}$ и $C_{ОПИ}$ — концентрация углерода, накопленного на катализаторе в ходе лабораторных и опытно-промышленных испытаний соответственно, мас. %;

$t_{ОПИ}$ — время проведения опытно-промышленных испытаний, мес. В соответствии с экспериментальными данными межрегенерационный период работы катализатора СГА-2М в оптимальном режиме составляет 12 мес.

Заключение

Проведена оптимизация технологических параметров процесса селективного гидрирования ацетилена в условиях опытно-промышленных испытаний промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М в системе из двух последовательно расположенных адиабатических реакторов на промышленной этан-этиленовой фракции. Определены оптимальные условия проведения процесса:

Параметр	1-й реактор	2-й реактор
Давление, атм	21,0	
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1500	
H ₂ : C ₂ H ₂ , моль/моль	1,0 : 1,0	1,4 : 1,0
Температура на входе в реактор, °С	40	55
Конверсия ацетилена, %	71,3	28,7
Селективность по этилену, %	81,4	35,4

При эксплуатации в оптимальных условиях катализатор СГА-2М позволяет достигать 100 % конверсии ацетилена с селективностью по этилену 68,2 %. Межрегенерационный период работы катализатора составляет ≈12 мес. Рекомендовано использование катализатора СГА-2М для очистки этан-этиленовой фракции, содержащей до 2 об. % ацетилена.

Литература

1. *Duca D., Frusteri F., Parmalina A., Deganello G.* // Applied Catalysis A: General. 1996. Vol. 146. P. 269–284.
2. *Borodzinski A.* // Catalysis Letters. 1999. Vol. 63. P. 35–42.
3. Пат. 2453365 РФ. Катализатор селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов в C₂–C₅₊ углеводородных фракциях / Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Бикмурзин А.Ш., Ильясов И.Р., Шатилов В.М. 2012.

УДК 543.544.25 + 519.242.5

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

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

¹ Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

² Томский государственный университет

Введение

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

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

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

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

Специфика представленного в данной работе катализатора УКМ состоит в том, что интерметаллид является носителем, обеспечивающим высокую теплопроводность вдоль слоя катализатора и поставку высокодисперсных частиц никеля как активного компонента для УКМ [4]. При этом в реакции метана с диоксидом углерода образуется синтез-газ с низким соотношением $H_2/CO = 1:1$, оптимальным для осуществления оксо-синтеза и получения диметилового эфира, являющегося экологически чистым видом топлива [5], обеспечивающим бездымное горение и холодный запуск двигателей [6], а также имеющим более высокое цетановое число (50–55) по сравнению с обычным дизельным топливом (40–45) и высокий КПД, сравнимый с КПД для водородного топлива [9].

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

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

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

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

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

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

Селективное каталитическое окисление метана на блочных катализаторах, приготовленных методом СВС

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

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

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

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

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

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

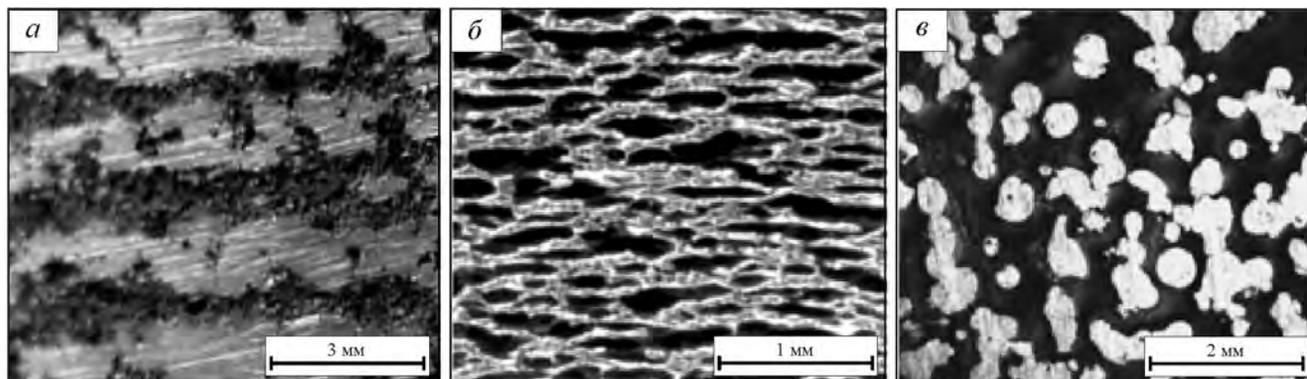


Рис. 1. Структура пористой металлокерамики в процессе СВС: периодическая градиентная (а); со щелевыми порами (б); капельная (в)

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

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

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

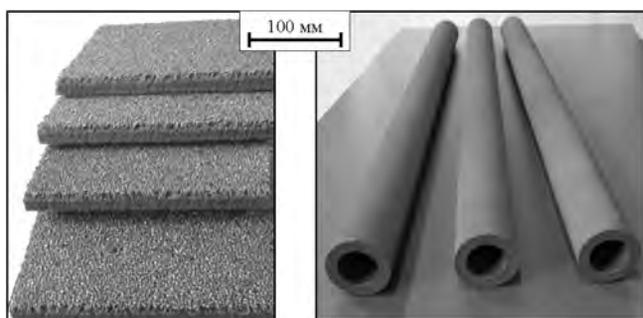


Рис. 2. Блочные СВС-катализаторы на основе пористой керамики

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

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

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

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



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

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

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

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

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

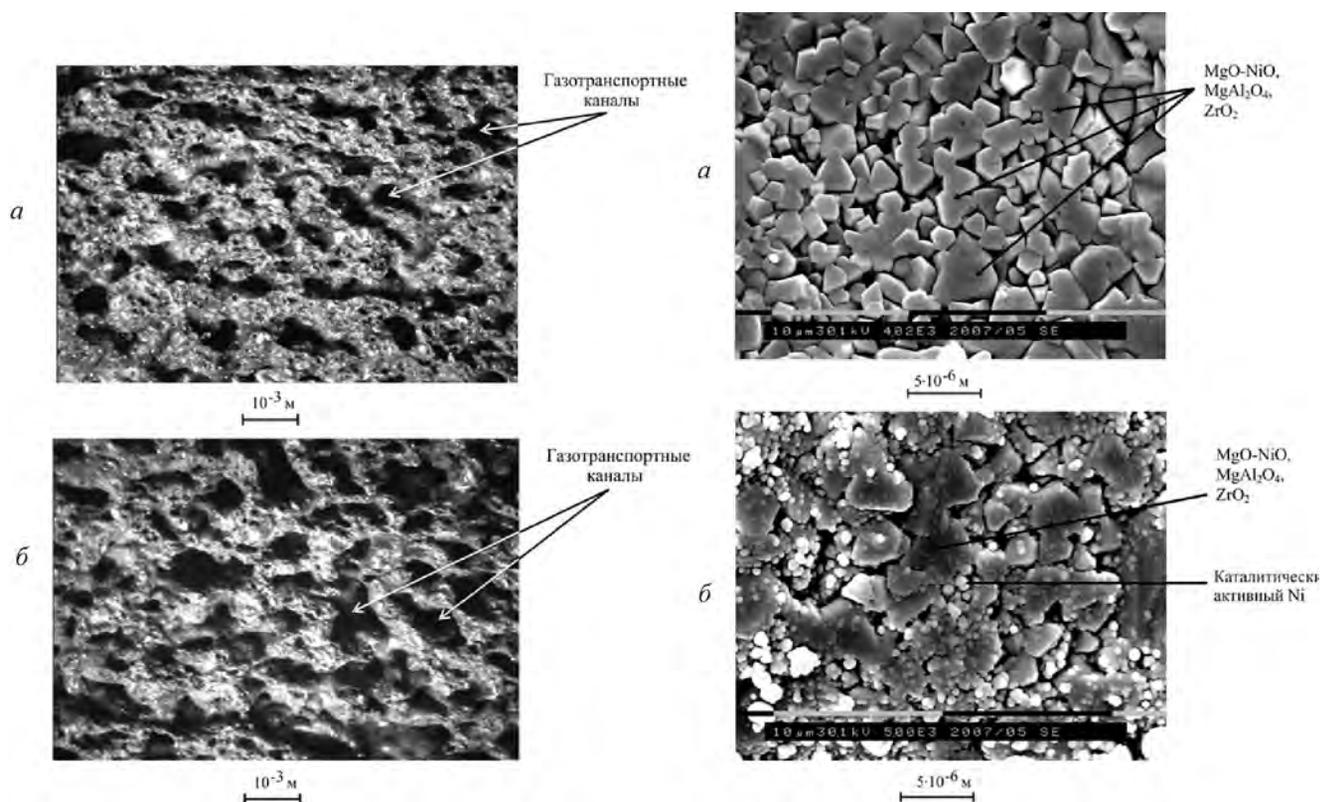


Рис. 4. Структура блочного катализатора $Ni_{32,9}ZrO_{2,9,5}$ до (а) и после (б) эксплуатации в течение 20 ч. (Данные РЭМ.)

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

Углекислотная конверсия метана на порошковых СВС-катализаторах

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

Каталитические испытания проводили наточной установке в реакторе с фиксированным слоем катализатора объемом 1 см^3 (размер зерен 600—1000 мкм) в температурном интервале 600—900 °С. Объемная скорость потока смеси реагентов ($CH_4 : CO_2 : He = 20 : 20 : 60$ об. %) составляла $100\text{ см}^3/\text{мин}$. Результаты испытаний приведены на рис. 5.

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

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

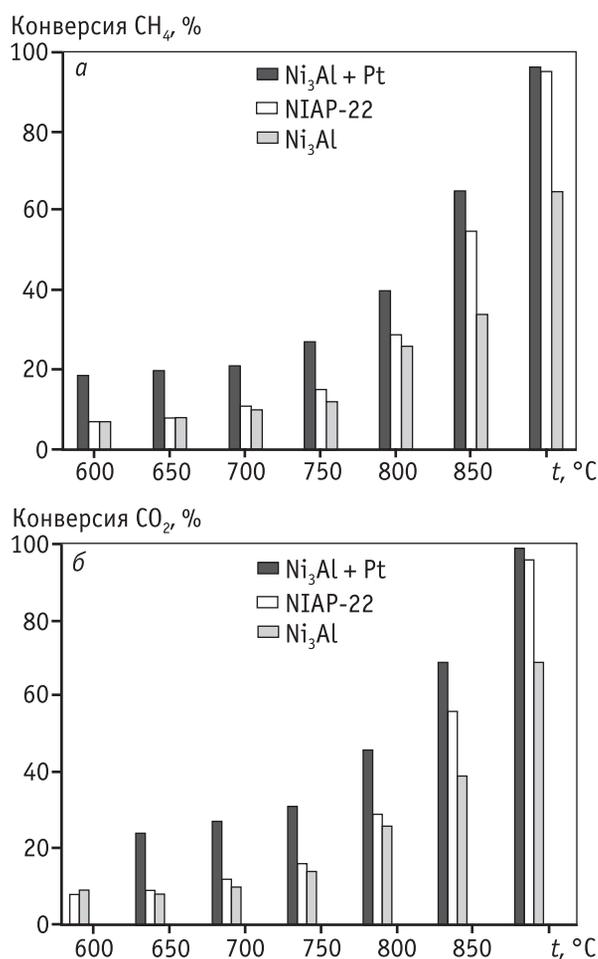


Рис. 5. Значения конверсии CH₄ (а) и CO₂ (б) в процессе УКМ для образцов: Pt/Ni₃Al (10¹⁶ ион Pt/см²), NIAP-22, Ni₃Al

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

Влияние мольного соотношения CH₄ : CO₂. Состав реакционной смеси значительно влияет на значения конверсии CO₂ и CH₄. При увеличении соотношения CO₂ : CH₄ от 1 до 3 конверсия метана возрастает с 64 до 78 % при температуре 800 °С; в то время как конверсия углекислого газа уменьшается от 73 до 36 %. При этом баланс по углероду улучшается по мере обогащения реакционной смеси диоксидом углерода. Причина благоприятного воздействия CO₂ на процесс УКМ заключается в его способности к регенерации закоксированных катализаторов с обра-

зованием СО и СН₄ по механизму диспропорционирования водорода.

Из результатов каталитических испытаний можно заключить, что модифицирование интерметаллида Ni₃Al крайне малыми дозами платины приводит к значительному увеличению активности образцов в процессе конверсии метана углекислым газом.

Тестирование на стабильность. Проверку катализаторов на стабильность работы в процессе УКМ осуществляли при температуре 900 °С в течение 140 ч при мольном соотношении CH₄ : CO₂ = 1 : 1. Катализатор Pt/Ni₃Al первые 65–70 ч работал стабильно, после чего наблюдалось слабо выраженное снижение активности, при этом конверсии CH₄ и CO₂ к концу испытания уменьшились только на 2–4 %, тогда как в случае немодифицированной матрицы конверсии уменьшились на 25–30 %. Несмотря на очень малое содержание платины (доза 1·10¹⁷ ион Pt/см²) стабильность работы модифицированного катализатора значительно выше, чем у матрицы. Причиной повышенной устойчивости к углеотложению является крайне малая растворимость углерода в благородных металлах, а также высокое диспергирование Pt по всей поверхности образца. Сравнение Pt-имплантированных катализаторов с имеющимися в литературе аналогами [14] показало очевидное преимущество первых в отношении стабильности: так, Pt-Ni катализатор, нанесенный на цеолитный носитель, дезактивировался в течение 5–8 ч.

Морфология. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и результатам измерения удельной поверхности адсорбционным методом, исходный образец СВС-интерметаллида Ni₃Al обладает макропористой структурой (поры диаметром 6·10⁻⁵ и 2·10⁻⁵ м) (рис. 6, а) и небольшой удельной поверхностью (0,5–1,0 м²/г). После каталитических испытаний наблюдаются разрыхление поверхности в результате каталитической эрозии, формирование зародышей фазы металлического никеля, а также частичное зауглероживание контакта, причем на разных участках катализатора имеются либо фрагментарные глобулярные скопления сажи (см. рис. 6, б), либо углеродные волокна (см. рис. 6, в).

Противоположные результаты получены в случае модифицированного платиной Ni₃Al катализатора (рис. 7, а). Поверхность исходного образца Pt/Ni₃Al (доза 1·10¹⁷ ион Pt/см²) — типичный скол сплава, относительно гладкий с незначительными шероховатостями, имеющий протяженные расще-

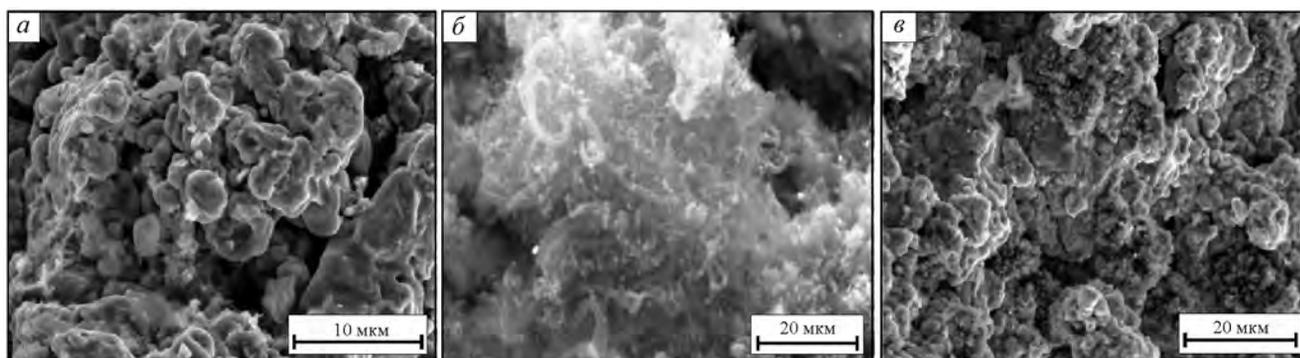


Рис. 6. РЭМ-снимки СВС-интерметаллида Ni_3Al : исходного (а) и с продуктами углеотложения на поверхности катализатора, отработанного в УКМ (б, в). Условия работы: $900\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$; время – 24 ч

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

волокон (как в случае немодифицированной матрицы) не зафиксировано.

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

Выводы

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

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

3. Разработан лабораторный автотермический генератор синтез-газа производительностью $30\text{ м}^3/\text{ч}$ на блочных СВС-катализаторах.

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

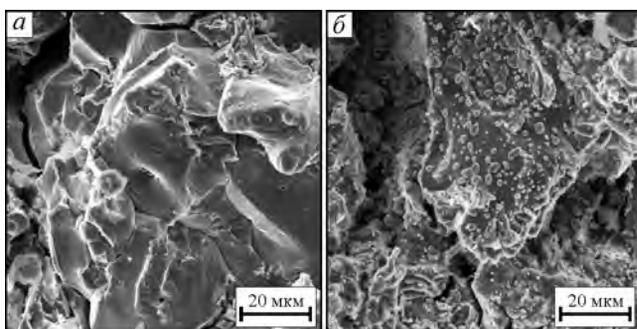


Рис. 7. РЭМ-снимки исходного (а) и отработанного в процессе УКМ (б) модифицированного платиной СВС-интерметаллида ($\text{Pt}/\text{Ni}_3\text{Al}$). Условия работы: $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$, время – 24 ч

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

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

Литература

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

УДК 544.47

МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ БИОНЕФТИ

© 2013 г. С.А. Хромова^{1,2},
А.А. Смирнов^{1,2}, С.А. Селищева^{1,2},
Р.Г. Кукушкин^{1,2}, В.О. Дундич¹,
Л.И. Трусов³, В.А. Яковлев^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

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

Введение

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

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

ном нефтеперерабатывающем оборудовании. Однако для этого необходимо предварительное облагораживание бионефти с целью снижения высокого (20—40 % без учета воды) содержания кислорода. На данный момент существует несколько способов удаления кислорода (деоксигенации) из бионефти: каталитический крекинг, гидродеоксигенация и декарбоксилирование. Реакции декарбоксилирования практически всегда протекают при крекинге и гидродеоксигенации бионефти, декарбоксилированию подвергаются алифатические и ароматические соединения — компоненты бионефти, содержащие карбоксильные и сложноэфирные функциональные группы, в результате чего кислород удаляется из них в виде CO_2 . Декарбоксилирование может рассматриваться и как предшествующая гидродеоксигенации стадия обработки бионефти, позволяющая снизить ее кислотность. Бионефть, полученная при пиролизе древесины сосны, может содержать до 15 % уксусной кислоты [2], 15—30 % воды [1], ее $\text{pH} = 2,5$ [3]. Ранее было показано [4], что в процессе гидрообработки бионефти происходит заметное выщелачивание активного компонента (никеля) из $\text{NiCu/Al}_2\text{O}_3$ катализатора, что может приводить к снижению его активности. Таким образом, декарбоксилирование может использоваться для снижения содержания в бионефти кислот, являющихся агрессивными агентами по отношению к катализаторам гидродеоксигенации.

Основные оксиды часто применяют для декарбоксилирования [5, 6], в котором они выступают не столько в качестве катализаторов, сколько в качестве реагентов, так как способны связывать органические кислоты и образовывать с ними соли, а также участвовать в димеризации кислот с превращением их в кетоны, сами же оксиды переходят при

этом в соответствующие карбонаты. Последние при прокаливании на воздухе могут быть легко регенерированы.

Для декарбоксилирования жирных кислот в жидкой фазе с получением кетонов авторы патента [7] использовали совместный оксид $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (с мольным соотношением $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$). Соотношение реагент/катализатор составляло 100 : 30, реакцию проводили при температуре 300—350 °С. На первой стадии реакции получали магниевые соли органических кислот, при их разложении — кетоны, которые удаляли из реакционной смеси путем экстракции. Выход кетонов составлял в зависимости от условий реакции от 82 до 89,2 %. В патенте [8] описан способ получения кетонов из жирных кислот в проточном реакторе на оксиде магния при 360—370 °С и атмосферном давлении. В качестве субстратов были использованы уксусная и лауриновая кислоты, выход кетонов составлял 85 % от теоретического. Тот же процесс и в тех же условиях, но с использованием брукита описан в патенте [9]. Компания «Albemarle Catalysts Company B.V.» запатентовала в 2008 г. процесс получения кетонов из карбоновых кислот на гидротальците, устойчивом к действию кислот и воды, в широком интервале температур (225—500 °С) и давлений (0,01—10 атм) [10]. Кетоны также могут быть получены в присутствии кобальтовых катализаторов. Так, Тхигпен и Трабеллас [11] получали несимметричные кетоны из ароматических и алифатических карбоновых кислот на CoO , Co(OH)_2 или солях кобальта при низких температурах (90—170 °С).

Процесс декарбоксилирования ароматических кислот на примере нафтойной кислоты исследовал Жанг с соавторами [12]. Ими был протестирован ряд оксидов щелочноземельных металлов: CaO , MgO , SrO и BaO . Все исследуемые оксиды показали высокую степень превращения нафтойной кислоты (55—95 %), однако образование CO_2 наблюдалось лишь в присутствии оксида магния, при этом его выход составлял 18 % от теоретически возможного при степени превращения 82 %. По мнению авторов, это может быть связано с образованием карбонатов соответствующих металлов из оксидов, а также с тем, что кроме декарбоксилирования могут протекать процессы нейтрализации и крекинга. Показано, что оптимальным для декарбоксилирования является температурный диапазон 150—250 °С. Оксид церия также проявляет активность в этой реакции [13—16]. Для декарбоксилирования используют и катализаторы на основе благородных металлов [17—20].

Хромова С.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: khromova@catalysis.ru.

Смирнов А.А. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: asmirnov@catalysis.ru.

Селищева С.А. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: svetlana@catalysis.ru.

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

Дундич В.О. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: dundich@catalysis.ru.

Трусов Л.И. — д-р. техн. наук, проф., ген. директор ООО «Ассоциация «АСПЕКТ»». Тел.: (495) 434-80-91. E-mail: trusov@bk.ru.

Яковлев В.А. — канд. хим. наук, зав. лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Исследованию процессов получения углеводов из жирных кислот, их эфиров и триглицеридов посвящен цикл работ, проведенных в Laboratory of Industrial Chemistry, Abo Akademi Process Chemistry Centre (Finland) [17, 19, 20]. Кибицкова с соавторами [21] для декарбоксилирования стеариновой кислоты применяла катализатор 5 % Pd/C, основным продуктом реакции был *n*-гептадекан. Кинетика жидкофазного декарбоксилирования этилового эфира стеариновой кислоты на том же катализаторе в широком интервале температур была исследована в работе [22], основным продуктом реакции был также *n*-гептадекан. Главной особенностью при использовании в декарбоксилировании катализаторов на основе благородных металлов является то, что основными продуктами превращения реагента (кислота, сложный эфир или триглицерид) являются углеводороды, а не кетоны, как в случае оксидов щелочноземельных металлов.

Целью настоящей работы было изучение активности магнийсодержащих катализаторов в реакции декарбоксилирования и влияния модифицирующих добавок на их стабильность. Для этого были синтезированы катализаторы на основе оксида магния, модифицированные оксидами (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) в качестве стабилизирующих добавок; образцы катализаторов испытаны в реакции декарбоксилирования модельного соединения бионефти — пентановой кислоты.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. К оксиду магния (Ч, «Реахим»), приливали дистиллированную воду до образования суспензии, которую затем сушили на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре и прокаливали при температуре 350 °С или 1200 °С в течение 2 ч (скорость нагрева составляла 10 °С/мин). Для приготовления MgO с добавками 10 мас.% одного из оксидов (ZrO_2 , SiO_2 или Al_2O_3) в водную суспензию оксида магния вводили соответствующие оксиды (в случае ZrO_2 — азотнокислый цирконил), затем суспензию подвергали механической активации в шаровой мельнице в течение 2—4 ч с приложением ударно-истирающего воздействия до 2,5 кг/мм². Полученную пасту сушили и формовали с помощью шприца. Экструдат сушили при комнатной температуре в течение 24 ч и прокаливали при температуре 1200 °С в течение 2 ч (скорость нагрева составляла 10 °С/мин).

Оксид магния из оксалата магния был получен по методике, описанной в работе [6]. Рассчитанное количество основного карбоната магния ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ЧДА, «Реахим») добавляли к 0,6 М водному раствору шавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретому до 50 °С, и, интенсивно перемешивая, выдерживали при этой температуре до окончания выделения CO_2 . Раствор с выпавшим осадком оставляли при комнатной температуре на 12 ч, после чего осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение 12 ч при 60 °С. Полученный оксалат магния ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 4 ч для получения MgO, который далее прессовали и измельчали до фракции 0,25—0,5 мм.

Активность магнийсодержащих оксидов в реакции декарбоксилирования пентановой кислоты определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 350 °С в инертной атмосфере (Ar) при давлении 0,32—0,50 МПа, объемной скорости подачи реагента 1,5—2,5 ч⁻¹ и объемном соотношении анизол/аргон 0,003 : 10. Анизол подавали с помощью двухшприцевого градиентного хроматографического жидкостного насоса Миллихром, аргон дозировали автоматическим дозатором Bronkhorst; анизол и аргон поступали в реактор сверху вниз. Тестирование проводили с использованием гранул катализатора размером 0,25—0,5 мм. 1,2—2,0 мл фракции катализатора, равномерно разбавленные кварцевым песком той же фракции в объемном соотношении 1 : 2, размещали в изотермической зоне реактора. Слой катализатора размещали между двумя слоями кварца, температуру в слое катализатора контролировали с помощью расположенной вертикально в центральной части реактора термопары. Жидкие продукты реакции накапливали в ловушке, охлаждаемой льдом, и отбирали пробы для анализа с периодичностью один раз в час.

Анализ продуктов реакции. Концентрации газообразных продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Хромос ГХ-1000 (г. Дзержинск), оснащенного детектором по теплопроводности, колонкой Силохром и колонкой с активированным углем (длина колонок 4 м). Жидкие продукты анализировали на хроматографе Хромос ГХ-1000 (г. Дзержинск), оснащенный ДИП, с разделением компонентов на капиллярной колонке Zebtron FFAP (стационарная фаза — нитротерефталевая кислота, модифициро-

ванная полиэтиленгликолем, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мм).

Рентгенографический анализ образцов проводили на приборе HZG-4С с использованием медного излучения CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и сканированием дифракционной картины в интервале углов $20\text{--}96^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ по углу 2θ и временем накопления в точке — 5 с. Размеры кристаллитов определяли по уширению дифракционных пиков. При этом учитывалось инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировалось по дифракционной картине от международного стандарта — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда).

Текстуальные характеристики образцов определяли по физической адсорбции N_2 при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument. Corp., Norcross, GA, USA). Время анализа варьировалось в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности $A_{\text{БЭТ}}$, суммарного объема пор V_Σ (по предельному насыщению при относительном давлении $P/P_0 = 1$) и объема микропор V_μ .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов были получены на электронном спектрометре SPECS с использованием двух типов характеристического излучения MgK_α ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$) и AlK_α ($h\nu = 1486,74 \text{ эВ}$). Калибровку шкалы энергий связи производили по линии C1s углерода, входящего в состав поверхностных углеводородных отложений ($E_{\text{св}} = 284,8 \text{ эВ}$). Относительное содержание элементов в зоне анализа (глубина анализа 2–4 нм) определяли по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [23].

Результаты и их обсуждение

Результаты испытания образцов оксида магния (прокаленного при 350°C $\text{MgO}_{[350]}$ и приготовленного из оксалата магния $\text{MgO}_{(\text{из оксалата})}$) в реакции

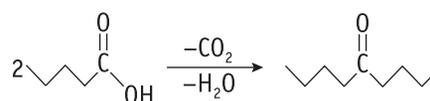
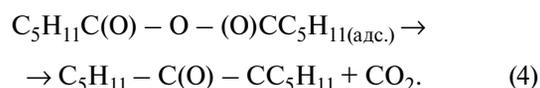
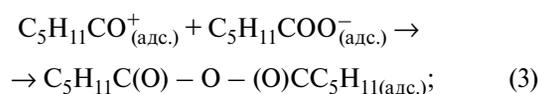
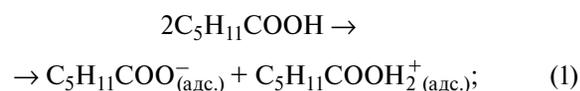


Рис. 1. Схема реакции декарбокислирования пентановой кислоты

декарбокислирования пентановой кислоты приведены в табл. 1. Анализ показал, что единственным продуктом реакции является дибутилкетон, образующийся в результате конденсации двух молекул карбоновой кислоты (рис. 1).

Процесс димеризации уксусной кислоты с образованием ацетона в присутствии основных катализаторов исследовали Париды с соавторами [24]. Они проводили процесс в атмосфере азота при температуре $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в проточном режиме и использовали в качестве катализатора алюмомагниевого гидротальцита с разным соотношением Mg и Al. При 350°C на образце с соотношением $\text{Mg/Al} = 4/1$ степень превращения уксусной кислоты достигала 86,5 %.

Глински с соавторами [16] предложили механизм превращения гексановой кислоты в 6-ундеканон, включающий следующие стадии:



В отличие от настоящей работы авторы работы [16] проводили реакцию в присутствии водорода, отметив, однако, что в реализуемых условиях ($325\text{--}450^\circ\text{C}$, мольное соотношение $\text{H}_2/\text{реагент}$ от 3 до 15) водород не способен восстанавливать гексановую кислоту.

Таблица 1

Активность образцов оксида магния в реакции декарбокислирования пентановой кислоты при 350°C

Катализатор	Давление, МПа	Объемная скорость подачи, ч^{-1}	Конверсия, %	Выход CO_2 , %
$\text{MgO}_{(\text{из оксалата})}$	3,5	2	99,3	24,6
$\text{MgO}_{[350]}$	5,0	2	62,9	12,6

Примечание. Анализ продуктов проводился через 1 ч после начала реакции.

Стабильность Mg-содержащих катализаторов

Следует отметить, что оксид магния в исследуемом процессе не обладает достаточной стабильностью, под которой понимается в первую очередь устойчивость в кислой среде по отношению к выщелачиванию магния в раствор. На рис. 2, а приведена зависимость активности оксида магния в декарбоксилировании пентановой кислоты от времени реакции, откуда следует, что после 3 ч проведения процесса конверсия реагента снижается практически до уровня термической конверсии (7 %). Выход диоксида углерода в течение первого часа растет, затем снижается до нуля. Оксид магния, полученный из оксалата магния (см. рис. 2, б), показал высокую конверсию. Кроме того, до определенного времени проведения реакции выделение CO_2 не наблюдалось. Можно предположить, что до этого момента

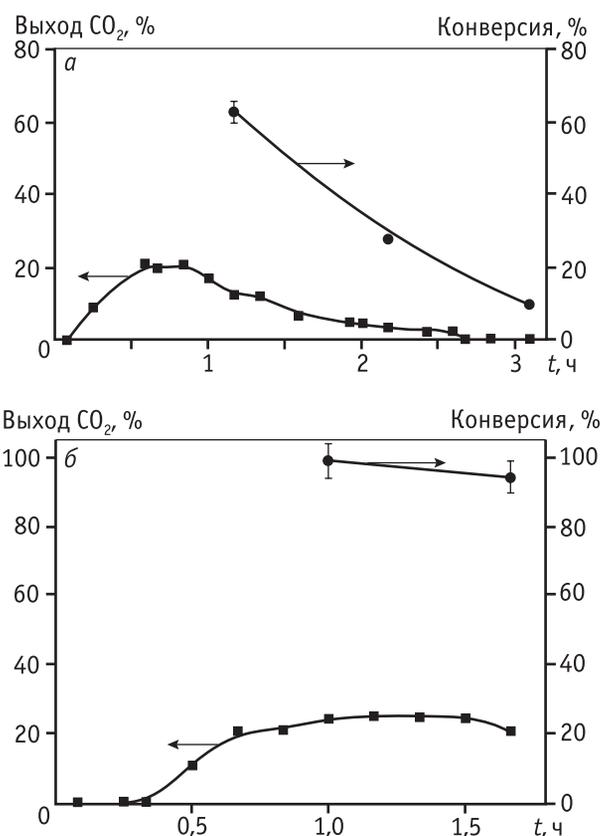
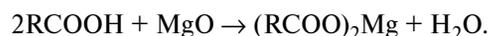
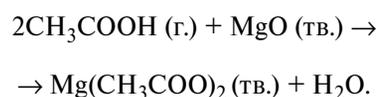


Рис. 2. Зависимость конверсии пентановой кислоты и выхода CO_2 от времени работы катализатора MgO , прокаленного при $350\text{ }^\circ\text{C}$ (а), и MgO , полученного из оксалата магния (б). Выход CO_2 рассчитывали исходя из схемы, приведенной на рис. 1. Условия реакции: температура $350\text{ }^\circ\text{C}$, давление $0,50\text{ МПа}$

весь CO_2 прочно адсорбировался на MgO с образованием карбоната магния. Причиной дезактивации оксида магния является образование карбоната магния на поверхности, а также образование им солей с пентановой кислотой [12], то есть реакция нейтрализации:



При адсорбции уксусной кислоты на оксиде магния в интервале температур от комнатной до $200\text{ }^\circ\text{C}$ Мекемер с соавторами [6] наблюдали с помощью ИК-спектроскопии *in situ* образование ацетата магния на поверхности:



При повышении температуры он разлагался на оксид магния, воду и углекислый газ. Пентановая кислота является слабой органической кислотой, ее pK_a составляет $4,86$ [25] (для уксусной кислоты $\text{pK}_a = 4,75$ [26]). Прокаленный при $350\text{ }^\circ\text{C}$ оксид магния в условиях реакции вступает во взаимодействие с пентановой кислотой, при этом образующаяся соль удаляется из реактора вместе с продуктами реакции. В жидкой пробе, представляющей собой водно-органическую эмульсию, обнаруживается Mg^{2+} : при введении в пробу водного раствора щелочи выпадает белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кроме того, через 3 ч после начала реакции объем загруженного в реактор $\text{MgO}_{[350]}$ уменьшился примерно на $60\text{--}70\%$, что также свидетельствует о вымывании магния. По данным РФА, в образце $\text{MgO}_{[350]}$ после проведения реакции фаза MgCO_3 не наблюдалась. Методом РФЭС MgCO_3 обнаруживается на поверхности оксида.

Химический состав исходного образца соответствует MgO , атомное соотношение $[\text{O}]/[\text{Mg}]$ составляет $1,3$ (табл. 2). В спектре $\text{C}1s$ (рис. 3) наблюдается интенсивный сигнал в области $284,8\text{ эВ}$, соответствующий углеводородным фрагментам, и слабый — в области $289,5\text{ эВ}$, соответствующий поверхностным CO_3 -группам [27]. Значения энергии связи $\text{Mg}2p$, $\text{Mg}2s$ и $\text{Mg}1s$ составляют $49,3$; $88,0$ и 1303 эВ (табл. 3), что характерно для MgO [28].

В образце $\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции) поверхностный магний находится преимущественно в виде карбонатов, на что указывают высокое атомное соотношение $[\text{O}]/[\text{Mg}]$ и большое содержание карбонатных групп (см. табл. 2). В спектре $\text{C}1s$ (см. рис. 3, а)

Таблица 2

Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов $\text{MgO}_{[350]}$ по данным РФЭС

Образец	$[\text{O}]/[\text{Mg}]^*$	$[\text{CO}_3]/[\text{Mg}]^{**}$
$\text{MgO}_{[350]}$ (исходный)	1,3	0,12
$\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции)	3,6	1,3

* Для анализа использовали линию $\text{Mg}2s$, излучение $\text{MgK}\alpha$.
 ** Концентрацию CO_3 групп определяли по интенсивности пика $\text{C}1s$ в области 288–289 эВ.

Таблица 3

Значения энергий связи элементов по данным РФЭС

Образец	$\text{Mg}2p$	$\text{Mg}2s$	$\text{Mg}1s$	$\text{O}1s$	$\text{C}1s$
$\text{MgO}_{[350]}$ (исходный)	49,3	88,0	1303	529,6/531,6	289,5
$\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции)	50,2	89,0	1304	531,7	288,7

в области 288,6 эВ наблюдается пик, относящийся к углероду в структуре MgCO_3 . Интенсивность пика соответствует относительной концентрации карбонатных групп $[\text{CO}_3]/[\text{Mg}] = 1,3$, тогда как для индивидуального карбоната магния $[\text{CO}_3]/[\text{Mg}] = 1$, а $[\text{O}]/[\text{Mg}] = 3$. Это может означать, что на поверхности образца $\text{MgO}_{[350]}$ после реакции присутствует дополнительный углерод, возможно, в виде адсорбированных продуктов реакции либо адсорбированного CO_2 . Для этого образца значения энергии связи $\text{Mg}2p$, $\text{Mg}2s$ и $\text{Mg}1s$ составляют 50,2; 89,0 и 1304 эВ (см. табл. 3). Сдвиг данных линий в сторону больших значений энергии связи по сравнению с исходным также указывает на образование MgCO_3 .

Различия в химическом составе исследованных образцов проявляются и в спектрах $\text{O}1s$ (см. рис. 3, б). В спектре свежеприготовленного образца (исходный $\text{MgO}_{[350]}$) можно выделить две линии: в области 529,6 и 531,6 эВ. Первая линия соответствует кислороду в структуре MgO , вторая относится к дефектам типа $-\text{OH}$ и $-\text{CO}_3$ групп. В спектре образца $\text{MgO}_{[350]}$ после реакции преобладает линия с энергией связи 531,7 эВ, что указывает на наличие кислорода карбонатных групп.

Для повышения стабильности оксид магния был прокален при 1200 °С. Согласно данным М.Е. Позина [29], оксид магния, прокаленный при высоких температурах (1200–1600 °С), состоит из крупных кристаллов периклаза и характеризуется кисло-

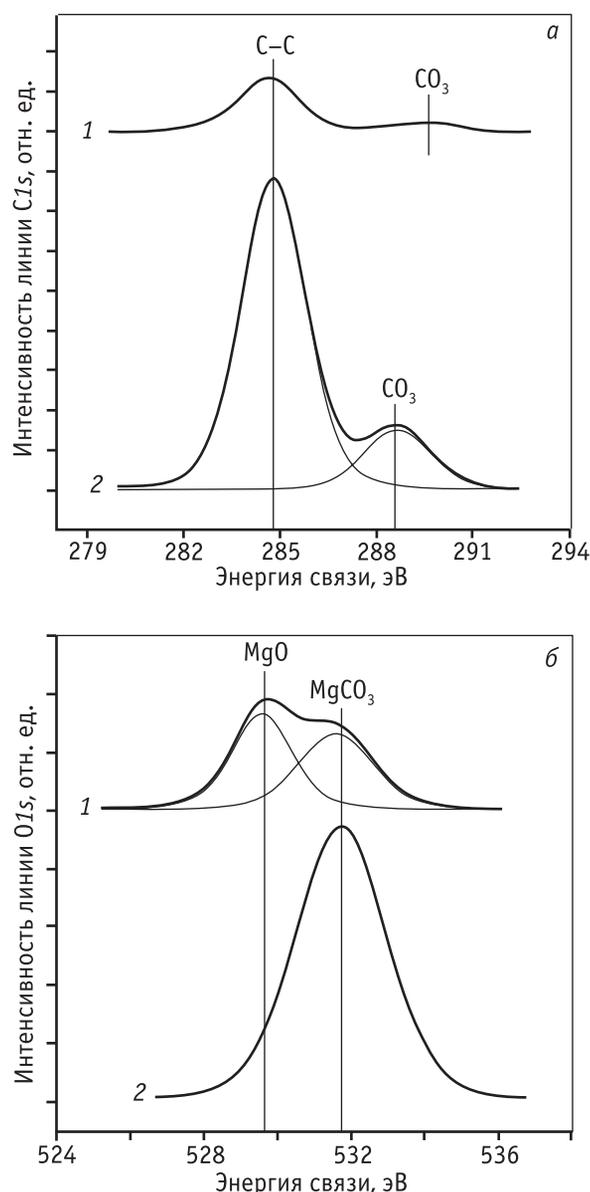


Рис. 3. РФЭС-спектры $\text{C}1s$ (а) и $\text{O}1s$ (б) образцов: 1 – $\text{MgO}_{[350]}$ (исходный); 2 – $\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции). Спектры нормированы к интегральной интенсивности соответствующих спектров $\text{Mg}2s$

то- и водостойкостью. При сплавлении с оксидами типа M_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) оксид магния образует шпинели $\text{MgM}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. В работе Париды с соавторами [24] была показана высокая активность, а также термическая стабильность алюмомагниевого гидротальцита в процессе образования кетона из уксусной кислоты при температуре 350 °С. Исходя из этого, с целью повышения стабильности оксид магния был модифицирован Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 с последующей прокалкой при 1200 °С. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, удельная поверхность

Таблица 4

Текстуальные характеристики образцов на основе MgO

Образец	Температура прокаливания, °C	Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
MgO _[350]	350	75	0,34
MgO _[1200]	1200	28	0,15
MgO-Al ₂ O ₃	1200	16	0,08
MgO-ZrO ₂	1200	6	0,02
MgO-SiO ₂	1200	10	0,04

оксида магния после прокаливания значительно уменьшилась, но начальная активность MgO, прокаленного при 1200 °C, увеличилась по сравнению с MgO_[350] (рис. 4). Как и в случае MgO_[350], на образце MgO_[1200] степень превращения пентановой кислоты со временем заметно снижается, при этом выход CO₂ снижается незначительно. На рис. 5 приведена зависимость выхода CO₂ и дибутылкетона от времени реакции для образцов MgO, прокаленных при разных температурах, и для реакции, протекающей без катализатора. Для образца MgO_[350] выход CO₂ во времени уменьшается пропорционально степени превращения. В случае MgO_[1200] мольное соотношение CO₂ /дибутилкетон в продуктах изменяется во времени и после 3 ч проведения процесса приближается к единице. Возможно, это связано с постепенной блокировкой активных центров оксида магния диоксидом углерода. Выход CO₂ на MgO_[1200] выше, несмотря на меньшую площадь поверхности, и уменьшается он медленнее, чем в случае MgO_[350]. Можно предположить, что оксид магния, прокаленный при 1200 °C, не так быстро реагирует с кислотой с образованием соли, что говорит о его более высокой стабильности.

На рис. 6 и 7 приведены результаты испытания образцов MgO, модифицированных оксидами Zr, Si и Al. Из них видно, что поведение образцов в реакции идентично, различаются лишь значения скоростей превращения пентановой кислоты. Наибольшие значения конверсии кислоты и выхода продуктов (дибутилкетона и CO₂) наблюдаются при использовании MgO-SiO₂, наименьшие — в случае MgO-Al₂O₃.

В состав образца MgO-ZrO₂, согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 8), входит фаза оксида магния MgO, размер области когерентного рассеяния (ОКР) оксида превышает 1000 Å. Кроме

того, на рентгенограмме наблюдаются дифракционные пики, характерные для фазы диоксида циркония ZrO₂ кубической флюоритоподобной структуры. Кубическая фаза диоксида циркония является высокотемпературной и устойчивой при температурах 2285–2800 °C [30, 31]. Обнаружение в образце после прокаливания при 1200 °C кубической фазы с-ZrO₂ указывает на катионное модифицирование диоксида циркония с замещением катионов циркония в структуре оксида на катионы магния. Возможность стабилизации тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония путем катионного модифицирования с использованием щелочнозе-

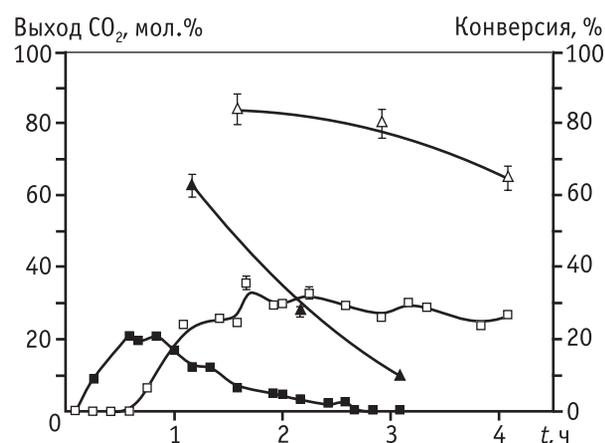


Рис. 4. Зависимость конверсии пентановой кислоты и выхода CO₂ от времени работы катализатора: □ – выход CO₂ на MgO_[1200]; ■ – выход CO₂ на MgO_[350]; △ – конверсия пентановой кислоты на MgO_[1200]; ▲ – конверсия пентановой кислоты на MgO_[350]. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

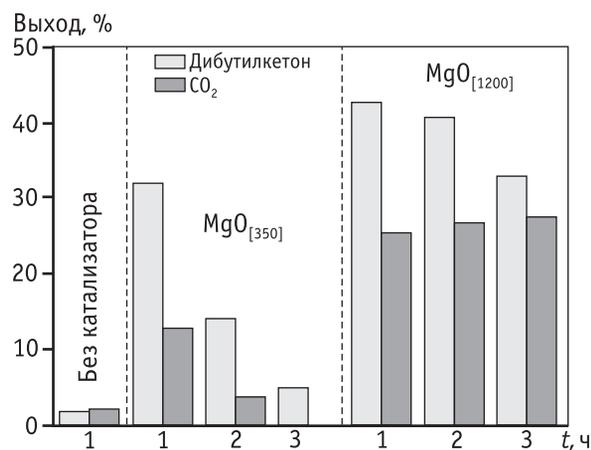


Рис. 5. Зависимость выхода дибутылкетона и CO₂ от времени работы катализатора MgO, прокаленного при 350 и 1200 °C. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

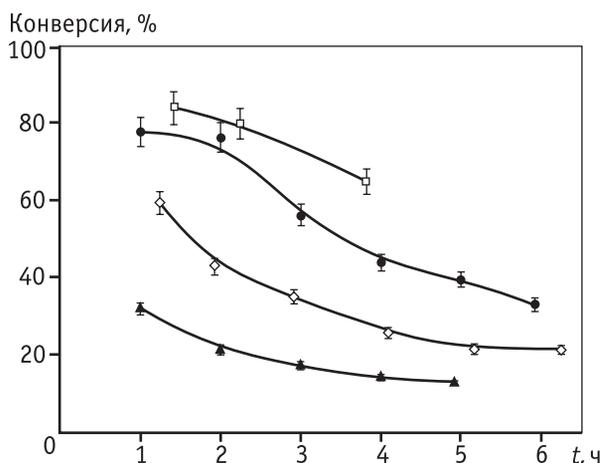


Рис. 6. Зависимость конверсии пентановой кислоты от времени работы катализаторов: MgO_[1200] (□); MgO-SiO₂ (●); MgO-Al₂O₃ (▲); MgO-ZrO₂ (◇). Условия реакции: температура 350 °С, давление 0,50 МПа

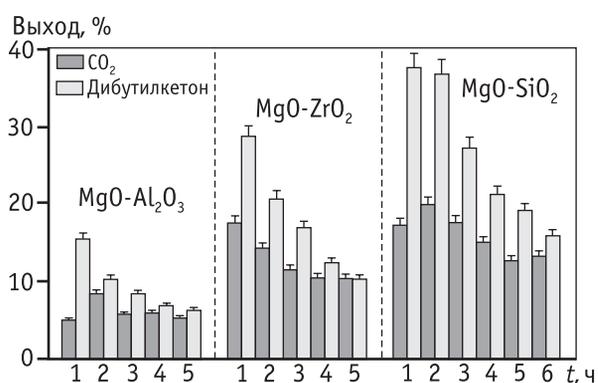


Рис. 7. Зависимость выхода дибутылкетона и CO₂ от времени работы катализаторов. Условия реакции: температура 350 °С, давление 0,50 МПа

мельных и редкоземельных элементов (Mg²⁺, Ca²⁺, Y³⁺, Sc³⁺ и др.) известна и широко используется [32]. При катионном модифицировании с образованием твердого раствора параметр элементарной ячейки c-ZrO₂ (кубической) должен линейно уменьшаться в зависимости от соотношения катионов циркония и магния, отличающихся ионными радиусами. Действительно, в базе данных ICSD есть сведения о смешанных оксидах составов Mg_{0,2}Zr_{0,8}O_{1,8}, Mg_{0,096}Zr_{0,904}O_{1,904} с уменьшенными значениями параметра кубической элементарной ячейки $a = 5,080 \text{ \AA}$ и $a = 5,086 \text{ \AA}$. Фиксируемый в рассматриваемом образце оксид характеризуется большим параметром элементарной ячейки $a = 5,120 \text{ \AA}$, из чего следует, что содержание катионов магния в его структуре менее 10 мол.%. Основные интенсивные пики, наблюдаемые на дифракционной картине образца

MgO-SiO₂ принадлежат фазе оксида магния MgO, размер ОКР оксида превышает 1000 Å. Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются дифракционные пики, характерные для фазы силиката магния состава Mg₂SiO₄, размер ОКР данной фазы ≈ 1000 Å. В состав образца MgO-Al₂O₃ входят фазы оксида магния MgO и алюмомагниевого шпинели состава MgAl₂O₄. Содержание MgO (мас.%) в исследуемых образцах уменьшается в ряду MgO (100) > MgO (90)-ZrO₂ > MgO (86)-Al₂O₃ > MgO (77)-SiO₂ тогда как активность падает в ряду MgO > MgO-SiO₂ > MgO-ZrO₂ > MgO-Al₂O₃.

Таким образом, было показано, что в реакции декарбонирования модельного соединения бионефти — пентановой кислоты — в инертной атмосфере при температуре 350 °С и давлении 0,50 МПа катализаторы на основе оксида магния обладают высокой активностью. В присутствии MgO, прокаленного при 350 °С, конверсия реагента достигала 99,3 %. На всех исследуемых образцах единственным жидким продуктом реакции (селективность его образования составляет 100 %) является дибутылкетон, газообразные продукты декарбонирования — CO₂ и вода. Однако в исследуемом процессе оксид магния не обладает достаточной стабильностью, под которой понимается в первую очередь устойчивость в кислой среде. Основные причины дезактивации — образование карбоната магния на поверхности и магниевой соли пентановой кислоты. При увеличении температуры прокаливания MgO до 1200 °С, а также при введении в оксид магния стабилизирующих добавок (Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не образования растворимых солей магния. Среди этих образцов наибольшие значения конверсии реагента и выхода CO₂ получены на MgO-SiO₂.

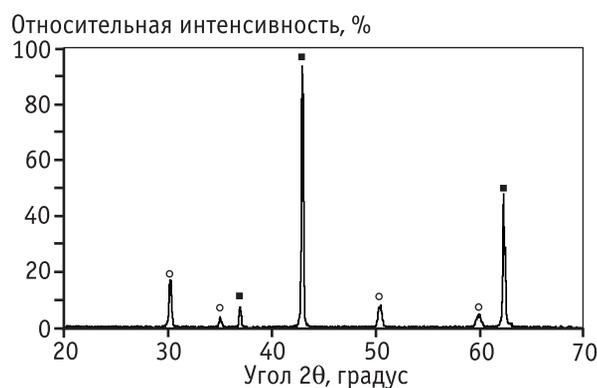


Рис. 8. Спектр РФА образца MgO-ZrO₂: MgO (■); ZrO₂ (○)

Заключение

На примере модельного соединения бионефти — пентановой кислоты — исследована активность катализаторов на основе оксида магния в реакции декарбонирования. Основным преимуществом данных катализаторов является их низкая стоимость по сравнению с традиционными катализаторами декарбонирования на основе благородных металлов. Однако магнийоксидные катализаторы недостаточно стабильны в условиях проведения реакции, а именно в кислой среде при температуре 350 °С. Основными причинами снижения их активности является образование карбоната магния на поверхности и магниевой соли пентановой кислоты.

С целью повышения стабильности исследовано влияние температуры прокаливания и модифицирующих добавок на стабильность магнийсодержащих катализаторов. Показано, что при увеличении температуры прокаливания MgO с 350 до 1200 °С, а также при введении в оксид магния стабилизирующих добавок (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не образования растворимых солей магния. Такие катализаторы более перспективны с точки зрения возможности регенерации, поскольку активный компонент не переходит в раствор, а остается на поверхности в виде карбонатов. Таким образом, дальнейшие исследования магнийсодержащих катализаторов декарбонирования должны быть направлены на разработку способа их регенерации.

Показано, что исследуемые оксиды обладают значительной активностью и селективностью в реакции получения из карбоновых кислот кетонов, которые находят применение в качестве растворителей и промежуточных соединений в синтезе различных химических продуктов [14]. Полученные данные могут быть в дальнейшем использованы для разработки катализаторов получения более ценных, чем биотопливо, органических продуктов из биомассы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты № 16.526.11.6003 и 16.740.11.0683) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-524.2012.3.

Литература

1. *De Miguel Mercader, F. Groeneveld, M.J., Kersten S.R.A., Venderbosch R.H., Hogendoorn J.A.* // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 2829.
2. *Gayubo A.G., Valle B., Aguayo A.T., Olazar M., Bilbao J.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. Vol. 85 P. 132.
3. *Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y.* // *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48. P. 87.
4. *Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J.* // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. Vol. 117–118. P. 105.
5. Pat. 244343A USA (Brevoord et al., 2007).
6. *Mekhemer G.A.H., Halawy S.A., Mohamed M.A., Zaki M.I.* // *Journal of Catalysis*. 2005. Vol. 230. P. 109.
7. Pat. 3391191A1 US (Velde, 1968).
8. Pat. 834273A GB (Chesrown et al., 1956).
9. Pat. 836205A GB (Christensen et al., 1956).
10. Pat. 06075689 EP (Brevoord et al., 2006).
11. Pat. 3660491A1 US (Thigpen et al., 1972).
12. *Zhang A., Ma, Q., Wang K., Liu X., Shuler P., Tang Y.* // *Appl. Catal. A*. 2006. Vol. 303. P. 103.
13. *Randery S.D., Warren J.S., Dooley K.M.* // *Appl. Catal. A*. 2002. Vol. 226. P. 265.
14. *Dooley K.M., Bhat A.K., Plaisance C.P., Roy A.D.* // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 320. P. 122.
15. *Nagashima O., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.* // *Journal of Molecular Catalysis A*. 2005. Vol. 227. P. 231.
16. *Gliniski M., Koziol A., Lomot D., Kaszkur Z.* // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 323. P. 77.
17. *Mäki-Arvela P., Snåre M., Eränen K., Myllyoja J., Murzin D.Y.* // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 3543.
18. *Ping E.W., Pierson J., Wallace R., Miller J.T., Fuller T.F., Jones C.W.* // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 396. P. 85.
19. *Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Murzin D.Y.* // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 150. P. 28.
20. *Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Wärnå J., Murzin D.Y.* // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 29.
21. *Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.* // *Catal. Today*. 2005. Vol. 106. P. 197.
22. *Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.* // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 29.
23. *Scofield J.H.* // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8. P. 129.
24. *Parida K., Das J.* // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. Vol. 151. P. 185.
25. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 1 / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1999. С. 56.
26. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 5 / Редкол.: Зефилов Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1988. С. 667.

27. *Khassin A.A., Yurieva T.M., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Budneva A.A., Paukshtis E.A., Parmon V.N.* // J. Mol. Catal. A. 2001. Vol. 175. P. 189.
28. *Khairallah F., Glisenti A.* // J. Mol. Catal. A. 2007. Vol. 274. P. 137.
29. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. 4-е изд. Ч. 1. Л., 1974. С. 263.
30. *Smith D.K., Cline C.F.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45. P. 249.
31. *Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1, № 9. С. 1537.
32. *Иванова А.С.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 3. С. 394.

УДК 577.15

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА КАСТОРОВОГО МАСЛА

© 2013 г. **В.С. Гамаюрова,**
М.Е. Зиновьева,
Чан Т.Т. Хыонг

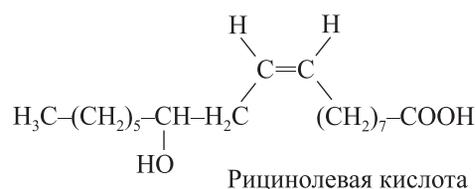
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Введение

Касторовое масло, получаемое из семян клещевины, относится к невысыхающим жидким маслам и содержит до 85 % рицинолевой кислоты, а современные селекционированные сорта клещевины позволяют получать масло с содержанием рицинолевой кислоты до 95 %. Основные мировые производители касторового масла — Индия и Китай. Благодаря высокому содержанию рицинолевой кислоты касторовое масло широко используется в медицине и ветеринарии, а такие свойства, как высокая вязкость, оксидостабильность и большая плотность, позволяют использовать его в промышленности для различных целей.

Одно из важнейших направлений в использовании касторового масла — получение рицинолевой кислоты. Это непредельная гидроксикислота, име-

ющая *цис*-конформацию у 9-го атома углерода и хиральный 12-й атом углерода.



Рицинолевая кислота представляет интерес для медицины, так как обладает эффективным бактерицидным, противовоспалительным и противогерпетическим действием. Но основная область ее применения — органический синтез: получение ряда кислот (себациновой, ундециленовой и азе-лаиновой), гептанола, 2-октанола, ПАВ и других ценных продуктов [1, 2]. Получают рицинолевую кислоту гидролизом касторового масла. В промышленности используют щелочной гидролиз при 150 °С с последующим подкислением. Получаемая кислота имеет неприятный запах и окрашена, содержит много примесей, в частности трудно отделяемый сульфат натрия [3–5]. При этом кроме рицинолевой кислоты образуется дирицинолевая, а при более высоких температурах — тетра- и пента-рицинолевые кислоты.

Гамаюрова В.С. – д-р хим. наук, проф. кафедры пищевой биотехнологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»). Тел.: 2-314-165. E-mail: gataur@kstu.ru

Зиновьева М.Е. – канд. техн. наук, доцент того же университета. Тел.: 2-314-173. E-mail: zino-mari@yandex.ru

Чан Тху Хыонг – аспирант того же университета. Тел. тот же. E-mail: huong_htb0902@yahoo.com

В связи с этим вполне естественны попытки заменить химический гидролиз на ферментативный, который позволил бы получить чистую рицинолеву кислоту в мягких условиях: в интервале температур 35—45 °С и без повышенного давления [3—5]. При ферментативном гидролизе льняного и рапсового масел нам удалось достичь выхода жирных кислот 85 и 45 % соответственно [6]. Получению высокого выхода рицинолевой кислоты препятствует в основном высокая вязкость касторового масла, затрудняющая образование устойчивых эмульсий «масло — вода», тогда как ферментативный гидролиз идет на границе раздела фаз. В работах [3—5] эту проблему пытаются решить добавлением эмульгаторов, растворителей, повышением скорости гомогенизации, оптимизацией всех технологических параметров.

Авторам [4] удалось повысить выход рицинолевой кислоты при ферментативном гидролизе касторового масла (с использованием в качестве катализатора липазы из *Aspergillus oryzae*) с 5—6 % до 40 % путем подбора среды реакции и оптимизации технологических параметров процесса.

Другим решением проблемы ферментативного гидролиза касторового масла является поиск новых высокоэффективных и селективных ферментативных систем.

Использование эмульгаторов и растворителей повышает устойчивость эмульсии и снижает вязкость касторового масла, но затрудняет процесс выделения рицинолевой кислоты, поэтому целью данной работы было исследование ферментативного гидролиза касторового масла в системе «масло — вода» в отсутствие эмульгатора с использованием в качестве катализатора липазы из *Candida rugosa* и подбор условий проведения данного процесса.

Материалы и методы

В качестве катализатора использовали коммерческий препарат Lipase from *Candida rugosa*, Type VII, лиофильно высушенный (активность — 700—1500 ед./мг белка по оливковому маслу, производитель — Япония).

Исходная активность исследуемого ферментного препарата липазы, определенная модифицированным методом Ота, Ямада [7], составила 715 ед./мг.

Жирнокислотный состав касторового масла определяли методом газожидкостной хроматографии. Жирные кислоты анализировали в виде их мети-

ловых эфиров на хроматографе Shimadzu-GC-8A с плазменно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки (2,0 м × 2,5 мм), заполненной 5 % ДЭГА (Р) на Chromaton N-super, в режиме программирования температуры. Газ-носитель — гелий со скоростью потока 30 мл/мин. Идентификацию кислот проводили путем сравнения относительного времени удерживания их метиловых эфиров по отношению к стандарту (18920-LAMP).

Гидролиз касторового масла липазой из *Candida rugosa* в системе «масло — вода» проводили, используя высокоскоростной пищевой диспергатор марки PHILIPS мощностью 700 Вт. Перемешивание осуществляли в течение 10—12 мин при 22—25 °С до получения однородной эмульсии «масло — вода». Сухой ферментный препарат липазы (20—40 мг) вводили в 30 мл эмульсии «масло — вода» (объемное соотношение компонентов варьировали от 40 : 2 до 40 : 7). Реакцию проводили при 37—50 °С с перемешиванием (100—200 об./мин) в течение 1—48 ч.

Количество выделившихся в ходе реакции жирных кислот определяли методом титрования. Для этого проводили отбор образцов эмульсии каждый час. Объем используемого для титрования образца эмульсии составлял 1 мл. Титрование проводили 0,1 н спиртовым раствором NaOH в присутствии 1 %-ного раствора фенолфталеина до устойчивой (не исчезающей в течение 1 мин) розовой окраски.

Контрольный образец эмульсии не содержал фермента.

Выход жирных кислот (мкМ/мл) рассчитывали по формуле

$$A = (O - K)T \cdot 100,$$

где O — количество 0,1 н спиртового раствора NaOH, пошедшее на титрование пробы, мл; K — количество 0,1 н спиртового раствора NaOH, пошедшее на титрование контрольного образца эмульсии, мл; T — титр щелочи; 100 — коэффициент пересчета в микромоли жирных кислот.

Кроме того, оценивали выход жирных кислот в процентах от теоретического.

Все эксперименты проводились не менее чем в трех повторностях, каждая точка является результатом, как минимум, шести измерений. Расчет погрешности измерений произведен по стандартной методике с использованием критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

Результаты и их обсуждение

Ферментативный гидролиз липидов — гетерогенный процесс, так как подавляющее большинство липаз растворимо в воде, а субстратные молекулы нерастворимы и объединены в малоподвижные ассоциаты (мицеллы, эмульгированные жировые капли). Чем выше степень диспергирования субстрата, тем быстрее идет липолиз. Для увеличения площади поверхности раздела фаз широкое применение нашли эмульгаторы различной природы (целлюлоза, гуммиарабик, ПВС, желатин и другие). Однако отделение продуктов гидролиза от эмульгатора (ПАВ) является весьма сложным и дорогостоящим процессом. В связи с этим в данной работе исследовалась возможность ферментативного гидролиза касторового масла в отсутствие эмульгатора, что значительно упрощает технологическое оснащение процесса. Ферментативный процесс протекает при умеренных температурах, атмосферном давлении, с перемешиванием, в отсутствие эмульгатора, что облегчает выделение целевого продукта.

На ферментативный гидролиз масел оказывают влияние различные факторы: соотношение масло/вода, температура, количество фермента, продолжительность гидролиза и др. В результате исследований были экспериментально определены оптимальные условия проведения процесса гидролиза касторового масла с применением в качестве катализатора липазы, выделенной из *Candida rugosa*.

Жирнокислотный состав используемого субстрата — касторового масла — представлен в таблице.

В ходе первого этапа работы было изучено влияние содержания воды в системе на выход целевого продукта — жирных кислот (рис. 1). Как видно из данных, с повышением содержания воды в системе выход целевого продукта увеличивается, что закономерно, так как вода является непосредственным участником реакции гидролиза. Увеличение содер-

Содержание жирных кислот в касторовом масле

Кислота	Содержание, мас. %
Рицинолевая	82,5
Линолевая	8,0
Олеиновая	7,4
Пальмитиновая	1,9
Эйкозеновая	≈0,1
Линоленовая	≈0,1

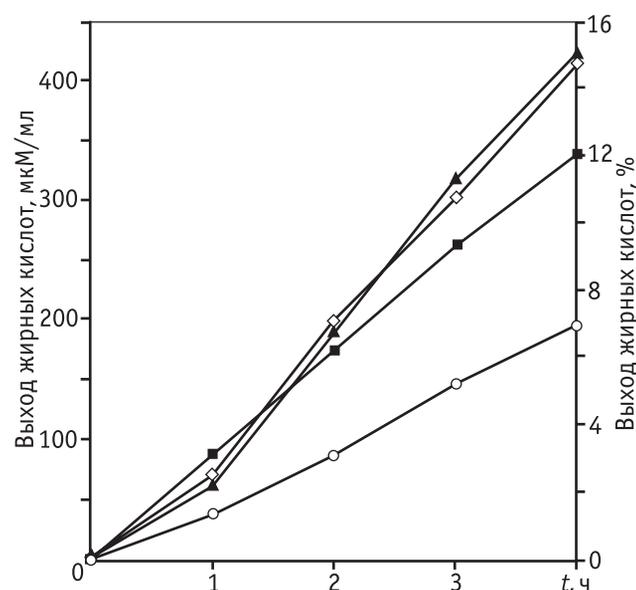


Рис. 1. Зависимость выхода жирных кислот от времени при соотношениях масло/вода: 40 : 2 (○), 40 : 5 (■), 40 : 6 (▲), 40 : 7 (◇). Условия гидролиза: 37 °С, количество фермента — 1 мг/мл, скорость перемешивания 150 об./мин

жания воды в системе с 4,77 % (40 : 2) до 13,0 % (40 : 6) позволило повысить глубину гидролиза более чем в два раза. Однако дальнейшее увеличение содержания воды (40 : 7) не дает положительного эффекта, что обусловлено особенностями касторового масла. Являясь вязкой средой, касторовое масло образует неустойчивые быстро расслаивающиеся эмульсии, а повышенное содержание воды в системе (более 13 %) приводит к быстрому расслоению эмульсии и к уменьшению поверхности раздела фаз. А так как гидролиз протекает именно на границе раздела фаз, его скорость уменьшается. При использовании касторового масла наибольшей устойчивостью обладали эмульсии, получаемые при соотношении масло : вода, равном 40 : 5. Такая эмульсия была устойчива в течение 60—70 мин.

На втором этапе было изучено влияние количества фермента, вносимого в реакционную среду, на выход жирных кислот. Согласно полученным данным (рис. 2), увеличение содержания ферментного препарата не оказывало существенного влияния на выход жирных кислот на начальных этапах гидролиза, но при увеличении длительности процесса до 3—4 ч более высокие концентрации фермента в среде позволяют увеличить глубину гидролиза. Так как с увеличением продолжительности гидролиза возрастает содержание свободных жирных кислот, оказывающих ингибирующее влияние на фермент,

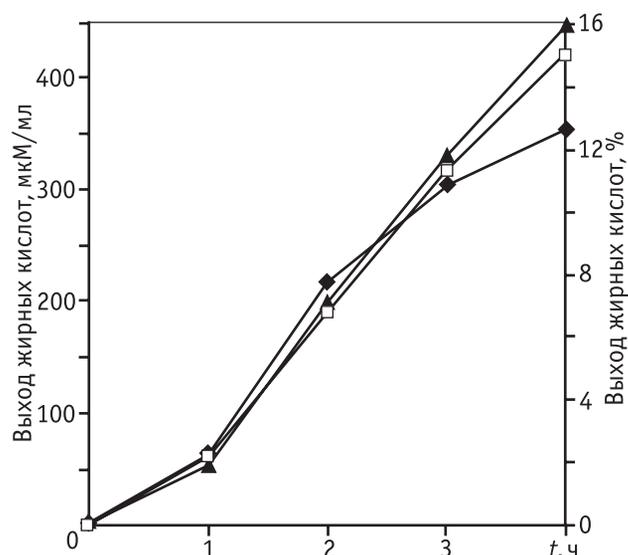


Рис. 2. Зависимость выхода жирных кислот от времени при количествах фермента, мг/мл: 0,7 (◆), 1,0 (□), 1,3 (▲). Условия гидролиза: 37 °С, масло : вода = 40 : 6, скорость перемешивания 150 об./мин

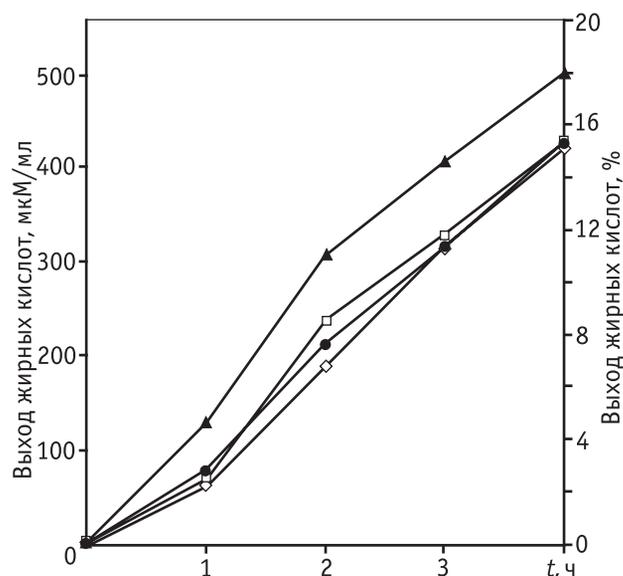


Рис. 3. Зависимость выхода жирных кислот от времени при температурах, °С: 37 (◇), 40 (□), 45 (▲), 50 (●). Условия гидролиза: масло : вода = 40 : 6, количество фермента – 1 мг/мл, скорость перемешивания 150 об./мин

то при более высоком содержании фермента в среде ингибирующее влияние ослабляется. Вследствие дороговизны ферментных препаратов целесообразно проводить процесс гидролиза при его концентрации 1 мг/мл.

Известно, что изменение температуры оказывает значительное влияние на скорость ферментативных

реакций. В настоящей работе ферментативный гидролиз касторового масла в системе «масло — вода» осуществляли в диапазоне температур 37—50 °С. Результаты представлены на рис. 3.

При проведении гидролиза касторового масла в системе без эмульгатора оптимальной температурой гидролиза, как видно из полученных результатов, является температура 45 °С, хотя оптимальная температура действия данного фермента согласно паспорту составляет 37 °С. Увеличение скорости гидролиза при повышении температуры обусловлено уменьшением вязкости системы и ускорением диффузии продуктов и субстратов к границе раздела фаз. Снижение скорости процесса при температуре 50 °С связано с негативным влиянием высокой (для фермента) температуры на конформацию липазы и, возможно, с ее частичной денатурацией.

В ходе работы исследовано влияние скорости перемешивания на выход целевого продукта (рис. 4).

Перемешивание эмульсии осуществлялось с помощью перемешивающего устройства (шейкер-инкубатор) марки ЛАБ-ПУ-01 в диапазоне частоты вращения 100—200 об./мин. Установлено, что увеличение скорости перемешивания эмульсии «масло — вода» при прочих оптимальных условиях процесса позволяет повысить выход жирных кислот за

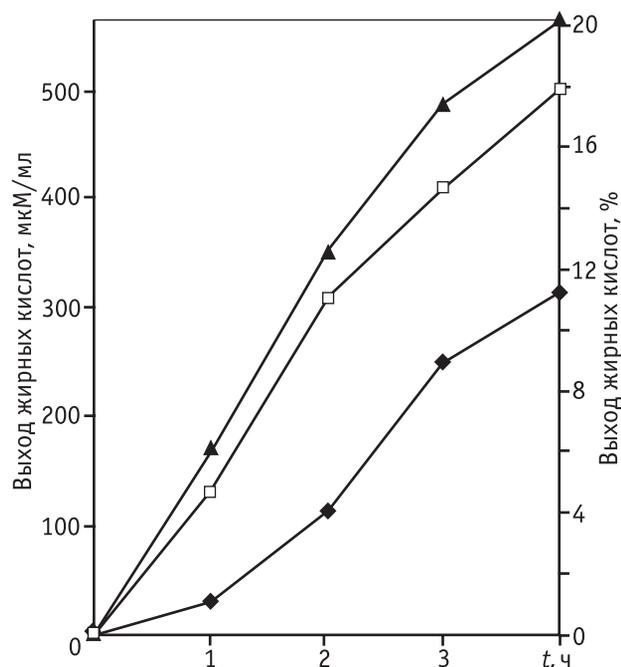


Рис. 4. Зависимость выхода жирных кислот от времени при скоростях перемешивания, об./мин: 100 (◆), 150 (□), 200 (▲). Условия гидролиза: 45 °С, масло : вода = 40 : 6, количество фермента – 1 мг/мл

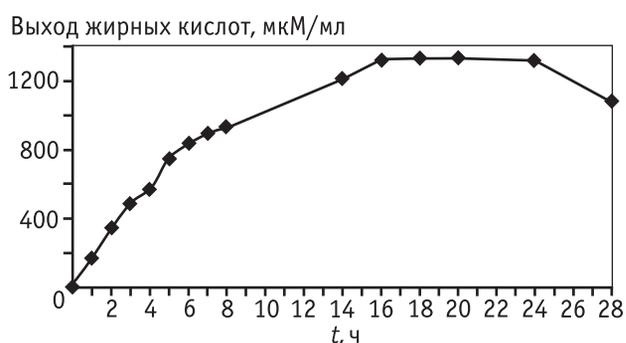


Рис. 5. Зависимость выхода жирных кислот от времени при гидролизе касторового масла в оптимальных условиях: 45 °С, масло : вода = 40 : 6, количество фермента – 1 мг/мл, скорость перемешивания – 200 об./мин

4 ч с 18 до 20 %. Наибольший выход целевого продукта получен при частоте перемешивания 200 об./мин. Проведение гидролиза при более высокой скорости перемешивания (с применением магнитной мешалки) показало, что выход продукта увеличился мало, а энергетические затраты значительно возросли, поэтому дальнейшие исследования проводили с применением перемешивающего устройства марки ЛАБ-ПУ-01.

В результате экспериментов определены оптимальные условия гидролиза касторового масла: 45 °С, масло : вода = 40 : 6, количество фермента — 1 мг/мл, частота вращения перемешивающего устройства — 200 об./мин.

При оптимальных условиях процесса исследована зависимость выхода жирных кислот от времени гидролиза. Процесс проводили в течение 48 ч. На рис. 5 показаны данные лишь для периода 0–28 ч, когда выход продукта существенно изменяется: сначала он плавно увеличивается во времени, достигая максимума (47 %) к 16 ч. В течение последующих 8 ч выход изменяется незначительно, а далее начинают играть роль процессы, обратные гидролизу, то есть процессы этерификации, что приводит к некоторому снижению выхода жирных кислот: к 48 ч их выход снизился на 2–3 %.

Заключение

Предложен метод гидролиза касторового масла липазой из *Candida rugosa* в системе «масло — вода»,

позволяющий исключить применение эмульгатора и тем самым упростить стадию отделения продуктов гидролиза и соответственно технологию процесса.

Изучена зависимость выхода жирных кислот от основных параметров ферментативного гидролиза касторового масла ферментным препаратом липазы. Определены условия проведения гидролиза, при которых выход жирных кислот достигает 47 %.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по госконтракту № 01201252915 от 28.02.2012 г., тема «Разработка биологически активных добавок на основе супрамолекулярных бионаносистем».

Литература

1. Пат. 2135161 РФ. Композиция «Рициниол» для лечения и косметического ухода за слизистыми оболочками, кожей и волосами / О.Н. Марцинкевич, опубл. 27.08.99 г.
2. Пат. 2166309 РФ. Лечебно-профилактическая и косметическая композиция / Т.Н. Разумова, опубл. 10.05.2001 г.
3. Meenal S. Puthli, Virendra K. Rathod, Aniruddha B. Pandit. Enzymatic hydrolysis of castor oil: Process intensification studies // *India Biochemical Engineering Journal* 31/ 2006. P. 31–41.
4. Virendra K. Rathod, Anirudha B. Pandit. Effect of various additives on enzymatic hydrolysis of castor oil // *Biochemical Engineering Journal*/ № 47/ 2009. P. 93–99.
5. Debajyoti Goswami, Ramkrishna Sen, Jayanta Kumar Basu, Sirshendu De. Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology // *Bioresource Technology* 100/ 2009. P. 4067–4073.
6. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е. Ферментативный катализ в неводных средах // *Бутлеровские сообщения*. Т. 25/ № 7/ 2011. С. 87–95.
7. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов: Учеб. пособие для вузов / И.М. Грачева, Ю.П. Грачев, М.С. Мосичев и др. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. С. 75.

УДК 544.476, 544.478

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Pd/SAPO-31 В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

© 2013 г. **М.Ю. Смирнова**¹,
О.В. Кихтянин¹,
А.Е. Рубанов¹, **Л.И. Трусов**²,
Г.В. Ечевский¹

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Ассоциация «Аспект», г. Москва

Введение

Анализ ситуации на мировом топливном рынке показывает постепенное истощение ископаемых ресурсов на фоне роста мирового энергопотребления. Это вынуждает проводить поиск альтернативных источников энергии. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям по получению топлив из возобновляемых источников. В настоящее время одним из наиболее популярных и востребованных видов биотоплива является так называемый биодизель, представляющий собой смесь метиловых эфиров жирных кислот. Этот вид топлива получается переэтерификацией триглицеридов карбоновых кислот, которые являются основной частью растительных масел, с метиловым спиртом. По сравнению с обычным дизельным топливом биодизель имеет более высокое цетановое число; кроме того, он практически не содержит серы. Тем не менее при применении биодизеля имеются серьезные проблемы, связанные с высокой температурой застывания этого вида топлива и малым сроком его хранения вследствие окисления и полимеризации. Кроме того, существует мнение, что использование биодизеля или его смесей с обычным дизельным топливом может приводить

к повышенному износу двигателя и топливной системы [1]. В связи с этим рядом западных фирм («Neste Oil», «ConocoPhilips», «UOP» и др.) предложен двухстадийный способ превращения растительных масел в компоненты дизельного топлива [1]. Данное биотопливо, получившее название грин-дизель (от английского «green diesel»), сохраняет достоинства биодизеля в отношении возможности получения из возобновляемых источников, но представляет собой смесь углеводородов. Для получения грин-дизеля проводят полную деоксигенацию исходного растительного масла. Для этого на нанесенных металлических катализаторах триглицериды карбоновых кислот превращают в смесь углеводородов (преимущественно *n*-алканов). Для улучшения низкотемпературных свойств данной смеси ее подвергают изомеризации с использованием бифункциональных катализаторов на основе цеолитов или силикоалюмофосфатов [2, 3].

В работе [4] мы продемонстрировали возможность использования катализатора Pd/SAPO-31 для одностадийного превращения растительного масла в компоненты низкотемпературного дизельного топлива. К сожалению, с течением времени наблюдалось уменьшение активности катализатора, что проявлялось в снижении содержания изоалканов в продуктах реакции и появлении кислородсодержащих соединений. На основании результатов исследования свойств катализаторов методом хемосорбции водорода было сделано предположение, что ухудшение свойств катализатора Pd/SAPO-31 в ходе реакции обусловлено снижением дисперсности металла. Вследствие этого представляло интерес провести более детальное изучение влияния свойств

Смирнова М.Ю. – канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-98-27. Email: smirnova@catalysis.ru

Кихтянин О.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. Email: kichtanin@catalysis.ru

Рубанов А.Е. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. Email: rubanov@catalysis.ru

Трусов Л.И. – д-р техн. наук, генеральный директор Ассоциации «Аспект». Тел.: (495) 434-80-91. E-mail: trusov@bk.ru.

Ечевский Г.В. – д-р хим. наук, зав. лабораторией Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-98-27. E-mail: egv@catalysis.ru

металлического компонента на поведение бифункционального катализатора превращения растительного масла в углеводородную фракцию.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств Pt/SAPO-31 с различным содержанием металла в гидропревращении подсолнечного масла, сделано предположение о причинах дезактивации катализаторов Pt/SAPO-31 и продемонстрированы способы увеличения времени их стабильной работы.

Экспериментальная часть

Силикоалюмофосфат SAPO-31 синтезировали по методике, описанной в [5]. Бифункциональные катализаторы с платиной на его основе (далее упоминающиеся как $x\%Pt/S-31$) готовили путем пропитки по влагоемкости исходного материала раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 450 °С.

Измерения по низкотемпературной адсорбции азота и по хемосорбции водорода проводили на приборе Autosorb-1-C instrument («Quantachrome Instruments», FL, USA). Величину удельной поверхности рассчитывали на основе изотерм адсорбции N_2 , зарегистрированных при -196 °С в диапазоне P/P_0 от 10^{-6} до 0,995. Образцы после реакции до начала измерений по физической адсорбции продували в токе водорода при 400 °С в течение 2 ч.

До начала измерений по хемосорбции водорода все образцы восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при температуре 400 °С, после чего вакуумировали и охлаждали до 40 °С. Для расчета активной поверхности металла использовали количество необратимо сорбированного водорода, считая стехиометрию хемосорбции водорода равной 1.

Содержание платины в образцах до и после реакции определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе VRAA30 с Cr-анодом рентгеновской трубки.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на приборе Netzsch STA 449C instrument. Образцы нагревали в токе аргона или воздуха со скоростью 10°/мин.

Содержание углерода в образцах после реакции определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III CHNOS Elemental analyser.

Для оценки кислотных свойств силикоалюмофосфатов использовали ИК-спектроскопию адсорбированного пиридина. Спектры образцов в фор-

ме таблеток с плотностью 15 мг/см³ записывали на Varian Scimitar 1000 ИК-фурье-спектрометре при температуре 200 °С. Количество Бренstedовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров оценивали по площади полос поглощения при 1545 и 1445 см⁻¹ соответственно.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 («JEOL», Japan), оснащенный приставкой для рентгеновского микроанализа. Для получения микроснимков образцы катализаторов наносили на перфорированные углеродные подложки, нанесенные на медные сетки.

Каталитические испытания образцов Pt/S-31 в гидропревращении подсолнечного масла проводили на лабораторной проточной установке при давлении 22 атм и температуре 330–350 °С. Образец (2 г) в виде фракции (размер 0,3–0,8 мм) загружали в реактор и восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при 400 °С. Затем реактор охлаждали до температуры реакции и начинали подачу сырья со скоростью 0,74 ч⁻¹. Отношение H_2 /сырье при этом составляло 2000. В качестве сырья использовали пищевое нерафинированное подсолнечное масло, состав которого приведен в [4].

Результаты и обсуждение

Как упоминалось выше, двухстадийное превращение триглицеридов в компоненты дизельного топлива на первой стадии включает их гидродеоксигенацию на нанесенных металлических катализаторах, а на второй стадии — гидроизомеризацию полученных на первой стадии углеводородов на бифункциональных катализаторах, обладающих как кислотными, так и металлическими центрами. В соответствии с общепринятыми маршрутами превращения исходных и промежуточных веществ в этих процессах [6–9] схема одностадийного процесса имеет следующий вид: триглицериды карбоновых кислот C_{16} и C_{18} → карбоновые кислоты C_{16} и C_{18} → *n*-алканы C_{15} – C_{18} → *изо*-алканы C_{15} – C_{18} → крекинг (углеводороды C_3 – C_{14}). Таким образом, наиболее глубокое превращение исходных триглицеридов ведет к большому количеству углеводородов C_3 – C_{14} в продуктах реакции. Уменьшение активности кислотных центров приводит к образованию углеводородной смеси, обогащенной *n*-алканами. Низкая активность металлических центров

является причиной неполной гидродеоксигенации триглицеридов и промежуточных соединений и как следствие присутствия в продуктах реакции кислородсодержащих веществ.

По данным хромато-масспектрометрии в начале каталитического цикла для всех исследованных образцов Pt/S-31 с содержанием платины 0,5–2,0 мас.% продукты реакции представляли собой смесь различных алканов при полном отсутствии кислородсодержащих соединений. Тем не менее выход продуктов реакции и состав углеводородов в существенной степени зависели от содержания металла в катализаторе. Как видно из рис. 1, а, увеличение содержания платины в катализаторе сопровождается увеличением доли изомеров в целевой фракции C_{15} – C_{18} . Одновременно с этим доля этой фракции в жидких продуктах реакции уменьшается вследствие крекинга (рис. 1, б). Это приводит не только к росту доли углеводородов бензиновой фракции, но и к общему уменьшению выхода жидких продуктов реакции из-за образования газообразных углеводо-

родов. Так, в случае образца 2%Pt/S-31 этот процесс сопровождался уменьшением выхода жидкости до 53–58 %, что существенно ниже теоретического значения 81–86 % [4].

Содержание платины в образцах Pt/S-31 оказывает влияние не только на состав продуктов реакции, но и на стабильность действия катализаторов. Как видно из рис. 1, в ходе реакции свойства катализаторов Pt/S-31 в гидропревращении масла постепенно меняются, и спустя определенное время все образцы претерпевают дезактивацию. Этот процесс проявляется как в резком уменьшении доли изомеров во фракции C_{15} – C_{18} , так и в уменьшении доли продуктов крекинга. Тем не менее увеличение содержания платины в катализаторе увеличивает длительность его стабильной работы. Так, с увеличением концентрации платины в два раза (образцы 1%Pt/S-31 и 2%Pt/S-31) промежуток времени, соответствующий стабильному отношению $изо-C_{15}-C_{18}/n-C_{15}-C_{18}$, также увеличивается вдвое, от 15 до 30 ч.

Снижение изомеризирующей способности образцов Pt/S-31 в ходе реакции можно рассматривать как первый этап их дезактивации. При дальнейшем увеличении длительности процесса ухудшение активности проявляется уже не только в преимущественном образовании *n*-алканов, но и в снижении способности катализаторов осуществлять реакции деоксигенации. Об этой тенденции свидетельствует появление в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, количество которых в конце каталитического цикла, определенное с помощью двумерной хроматографии, для всех исследованных образцов не превышало 1,0 вес.%. Согласно хромато-масспектрометрическому анализу продуктов, полученных на образце 1%Pt/S-31 в жестких условиях проведения гидропревращения триглицеридов (низкие температуры реакции и высокие скорости подачи сырья), кислородсодержащие продукты представляют собой стеариновую кислоту, ее C_1 – C_3 -эфиры, а также эфиры пальмитиновой кислоты. Такое изменение свойств в ходе реакции указывает на то, что дезактивации подвергаются как кислотные, так и металлические центры бифункционального катализатора.

Физико-химические характеристики образцов Pt/S-31 с различным содержанием платины до и после проведения реакции были исследованы комплексом методов.

Исходный микропористый материал SAPO-31 представлял собой фазово-чистый образец, структура которого согласно рентгенофазовому методу ана-

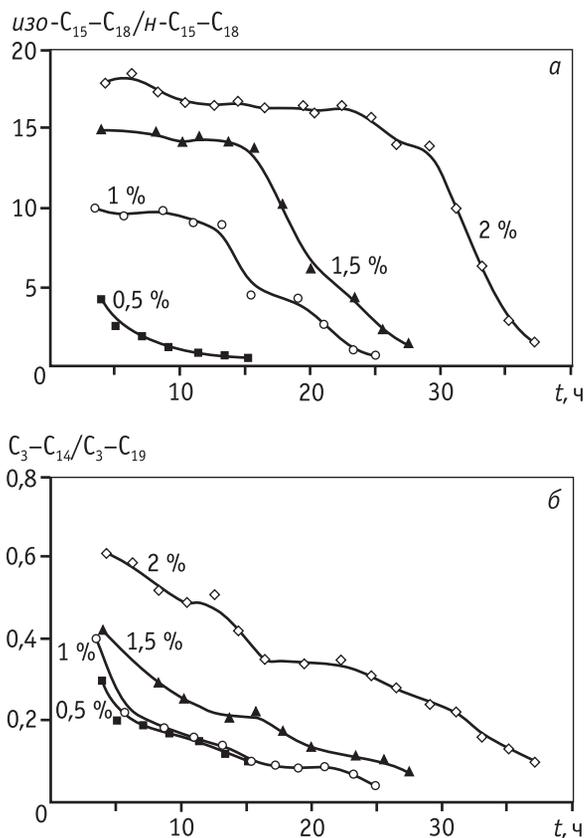


Рис. 1. Зависимость отношения *изо*- C_{15} – C_{18} -алканы/*n*- C_{15} – C_{18} -алканы (а) и доли продуктов крекинга (а) от содержания платины в катализаторе (указано в процентах)

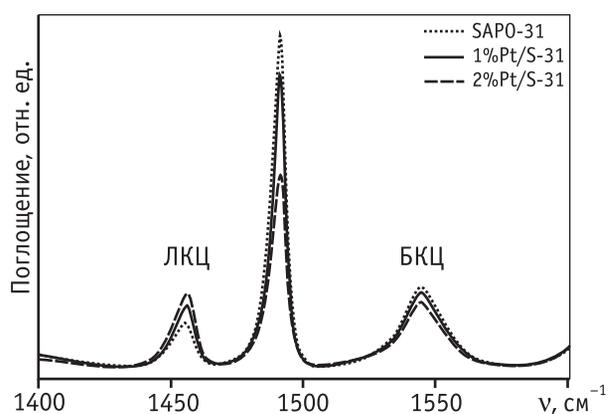


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного пиридина образцов Pt/S-31

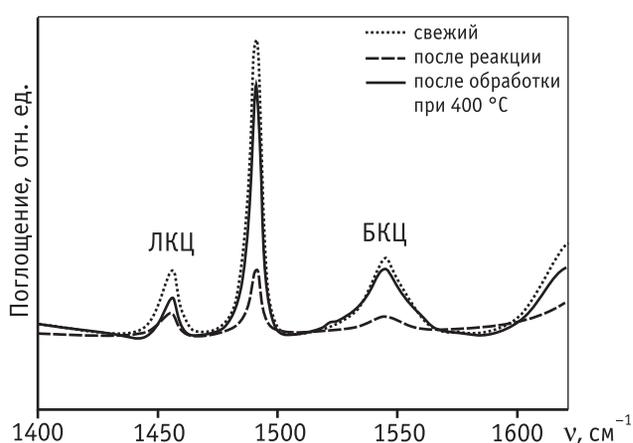


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного пиридина образца 1%Pt/S-31 до и после реакции

лиза не подвергалась изменениям после нанесения платины.

Исследование кислотных свойств Pt/S-31 образцов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показало, что введение металла и увеличение его содержания в катализаторе приводит лишь к незначительному уменьшению концентрации БКЦ (полоса 1545 см^{-1}) (рис. 2). В то же время на образцах после реакции (в качестве примера приведены спектры образца 1%Pt/S-31), продутых в водороде при 340 °C (температуре реакции) концентрация БКЦ оказывается очень низкой (рис. 3), что, очевидно, является причиной подавления изомеризирующей активности. Тем не менее повышение температуры продувки отработанных образцов Pt/S-31 в водороде до 400 °C восстанавливает концентрацию БКЦ практически до исходного уровня.

В предыдущей работе [4] мы предположили, что отравление кислотных центров катализаторов Me/SAPO-31 происходит в результате сильной ад-

сорбции на них кислородсодержащих соединений. В данной работе природа отложений, адсорбированных на кислых центрах катализатора после реакции, была исследована с помощью термического анализа. Действительно, данные ТГА для образца 1%Pt/S-31, продутого после реакции при 340 °C , подтверждают предположения, высказанные в работе [4]. Как видно из рис. 4 (кр. 1), максимум первого высокотемпературного пика имеет значение 365 °C , близкое к температуре кипения стеариновой кислоты (376 °C), образование которой мы отмечаем в конце каталитического цикла на дезактивированных катализаторах. Можно также предположить, что второй высокотемпературный пик связан с удалением с поверхности катализатора других кислородсодержащих соединений или продуктов пиролиза стеариновой кислоты. В то же время согласно данным ТГА обработка в водороде при 400 °C позволяет практически полностью удалить тяжелые соединения с поверхности катализатора (см. рис. 4, кр. 2). Небольшое уменьшение удельной поверхности, которое по данным низкотемпературной адсорбции азота наблюдается для образцов Pt/S-31 после реакции, продутых при 400 °C в водороде (табл. 1), связано с остаточными углеродными отложениями, которые удаляются в окислительной атмосфере при достаточно низкой температуре (см. рис. 4, кр. 3).

Таким образом, из данных ИК-спектроскопии и метода ТГА следует, что кислотные центры катализаторов Pt/S-31 в процессе гидропревращения триглицеридов отравляются обратимо. Как показывают результаты каталитических испытаний, одновременно с изменением кислотных свойств происходит снижение активности металлических центров бифункциональных катализаторов. Согласно данным по хемосорбции водорода и ПЭМВР размер частиц

Таблица 1

Удельная поверхность образцов Pt/S-31 (до и после реакции) и концентрация углерода на них после гидропревращения подсолнечного масла

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Содержание углерода, вес. %
	до реакции	после реакции	
SAPO-31	185	–	–
0,5%Pt/S-31	–	–	0,20
1%Pt/S-31	180	129	0,33
1,5%Pt/S-31	175	120	0,31
2%Pt/S-31	181	132	0,26

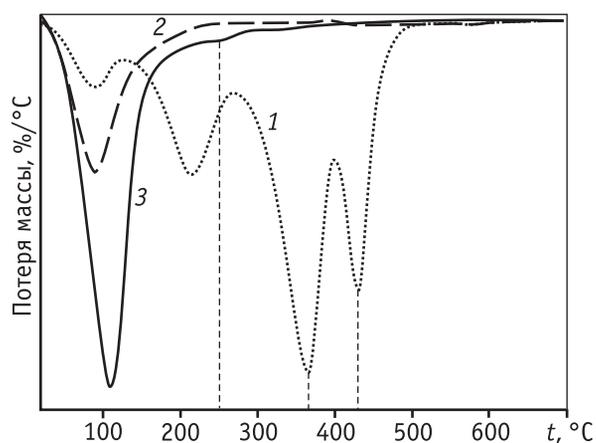


Рис. 4. ДТГ профили образца 1%Pt/S-31 после продувки в водороде при 340 °С (кр. 1) и 400 °С (кр. 2), полученные в токе аргона, и ДТГ профиль образца 1%Pt/S-31 после продувки в водороде при 400 °С, полученный в токе воздуха (кр. 3)

Pt слабо зависит от концентрации металла в интервале 0,5—2 мас. % (табл. 2). Оба метода исследования дают близкий размер металлических частиц (от 2 до 3,4 нм) для всех исходных образцов, что свидетельствует о том, что с ростом содержания платины происходит увеличение количества металлических активных центров. Тем не менее сравнение размера частиц платины в катализаторах после реакции показывает, что существует рассогласование между результатами, полученными методами хемосорбции водорода и ПЭМВР (см. табл. 2). По данным электронной микроскопии, размер частиц Pt в катализаторах после реакции почти не изменяется. Поскольку ПЭМВР является прямым методом определения размера частиц, то можно сделать вывод, что снижение активности металлических центров не является следствием их укрупнения. В отличие от этого результаты, полученные с помощью хемосорбции водорода, показывают, что наблюдается существенное увеличение размера металлических частиц. Пос-

кольку определение размера металлических частиц с помощью метода хемосорбции водорода основано на использовании величины активной поверхности металла, то данные хемосорбции в данном случае свидетельствуют прежде всего об уменьшении активной поверхности металла. Следует отметить, что рассогласование между данными упомянутых выше методов не связано с вымыванием платины из катализатора, что было подтверждено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Не исключено, что уменьшение активной поверхности металла происходит в результате отравления поверхности частиц платины трудноадсорбируемыми соединениями.

Согласно данным, полученным с помощью ИК-спектроскопии и ТГА, повышение температуры способствует удалению адсорбированных соединений с поверхности катализатора. Поэтому мы исследовали влияние температуры реакции на стабильность действия катализатора 1%Pt/S-31 в гидропревращении подсолнечного масла. Было установлено, что повышение температуры реакции в интервале температур 330—350 °С позволяет существенно повысить стабильность работы катализатора (рис. 5). Несмотря на это, в качестве отрицательных

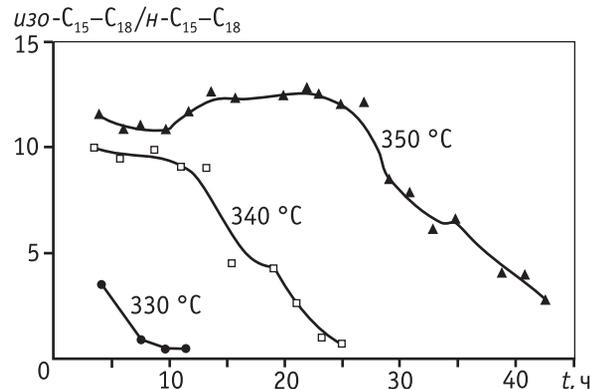


Рис. 5. Отношение *изо*-C₁₅-C₁₈-алканы/*н*-C₁₅-C₁₈-алканы в продуктах, полученных на образце 1%Pt/S-31 при разных температурах реакции

Таблица 2

Размер частиц платины на образцах Pt/S-31 до и после реакции (нм)

Образец	По данным H ₂ хемосорбции		По данным ПЭМВР	
	До реакции	После реакции	До реакции	После реакции
0,5%Pt/S-31	2,8	4,3	2,2	2,0
1%Pt/S-31	3,3	4,3	2,0	2,1
1,5%Pt/S-31	2,9	5,9	2,9	2,7
2%Pt/S-31	3,4	6,4	2,5	2,4

моментов, вызванных повышением температуры реакции, следует отметить некоторое увеличение крекинга образующихся углеводородов и как следствие уменьшение выхода целевой дизельной фракции. Очевидно, что вклад крекинга может быть уменьшен более тщательным подбором условий проведения реакции и оптимизацией свойств бифункционального катализатора.

Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что каталитические свойства материалов Pt/SAPO-31 в гидропревращении подсолнечного масла в существенной степени зависят от содержания платины и условий проведения реакции. Доля изоалканов C₁₅—C₁₈ и количество продуктов крекинга увеличиваются с ростом содержания платины в катализаторе от 0,5 до 2 мас.%. Вне зависимости от содержания платины в процессе гидропревращения масла кислотные и металлические центры катализаторов Pt/SAPO-31 претерпевают дезактивацию, что выражается в снижении их активности в изомеризации образующихся *n*-алканов и появлении кислородсодержащих соединений в продуктах реакции. Более высокая стабильность работы материалов на основе Pt/SAPO-31 в гидропревращении масла может быть достигнута путем увеличения содержания платины и проведения реакции при более высокой температуре.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы», государственный контракт № 16.516.11.6049 «Разработка технологии получения третьего поколения биотоплив с помощью каталитической переработки липидов микроводорослей».

Литература

1. Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 456.
2. Hancsók J., Krár M., Magyar S., Boda L., Holló A., Kalló D. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃ // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. Vol. 101. P.148.
3. Hancsók J., Krár M., Magyar S., Boda L., Holló A., Kalló D. Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al₂O₃ // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 170. P. 1605.
4. Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B., Echevsky G.V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 3085.
5. Yang J., Kikhtyanin O.V., Wu W., Zhou Y., Toktarev A.V., Echevsky G.V., Zhang R. Influence of the template on the properties of SAPO-31 and performance of Pd-loaded catalysts for *n*-paraffin isomerization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. Vol. 150. P. 14.
6. Kubičková I., Kubička D. Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review // *Waste and Biomass Valor.* 2010. Vol. 1. P. 293.
7. Kubička D., Horáček J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils // *Appl. Catal. A*. 2011. Vol. 394. P. 9.
8. Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Simakov A., Estrada M., Murzin D.Yu. Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion // *Appl. Catal. A*. 2009. Vol. 355. P. 100.
9. Mériaudeau P., Tuan Vu A., Nghiem Vu T., Sapaly G., Nacache C. Comparative evaluation of the catalytic properties of SAPO-31 and ZSM-48 for the hydroisomerization of *n*-octane: Effect of the acidity // *J. Catal.* 1999. Vol. 185. P. 435.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТЕКСТУРНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2013 г. **Ю.В. Ларичев,**
П.М. Елецкий, Ф.В. Тузиков,
В.А. Яковлев

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Рисовая шелуха (РШ) — крупнотоннажный отход сельского хозяйства, объем которого в мире составляет около 80 млн т в год [1, 2], из них в РФ — 100—150 тыс. т. Из-за недостаточной калорийности РШ является трудноперерабатываемым отходом, в связи с чем в мире ведутся поиски целесообразных методов ее переработки в высокотоварные продукты. РШ является перспективным возобновляемым сырьем для получения широкого спектра продуктов органической (бионефть [3, 4], биоэтанол [5], целлюлоза [6] и др. [2, 7—9]) и неорганической природы, в частности кремний- и углеродсодержащих материалов: SiO_2 [1, 2, 10—12], SiC , Si_3N_4 и др. [13—20], а также пористых углеродсодержащих композитных и углеродных материалов [1, 2, 21—26]. Такое разнообразие продуктов обусловлено специфичным составом сырья. Согласно литературным данным, РШ содержит 50—60 % целлюлозы и гемицеллюлозы, 15—25 % лигнина и 13—29 % SiO_2 [27]. Содержание других элементов и соединений в сумме не превышает 1—3 %. Таким образом, РШ можно рассматривать как природный

композит, состоящий из матрицы биополимеров и армирующей ее кремнеземной фазы.

Пористые углеродсодержащие материалы из РШ, как правило, получают путем ее карбонизации в инертной среде с последующей химической активацией [21, 23—25]. Карбонизация РШ путем сжигания в реакторе с кипящим слоем катализатора при 450—600 °С в токе воздуха с получением углерод-кремнеземных композитов [22] и их последующая активация КОН позволяет получать микропористые углеродные материалы с удельной поверхностью, близкой к предельно возможной (более 3000 м²/г по БЭТ и до 2700 м²/г по НТФП), и объемом пор до 3,0 см³/г [25, 28]. Применение для термообработки вместо щелочей карбонатов натрия и калия дает возможность получать углеродные материалы с преимущественно мезопористой текстурой [26]. В данном случае размер частиц темплатной (т.е. выполняющей роль «шаблона» для пористой структуры получаемого из темплатсодержащего композита углеродного материала) кремнеземной фазы является одним из решающих факторов, определяющих пористость получаемых углеродных материалов, в особенности мезопористых.

Традиционные методы получения углеродных материалов с развитой пористой структурой — парогазовая и химическая активация низкотемпературных углеродсодержащих предшественников из растительного сырья (опилок, скорлупы орехов, косточек плодов и т.д.) — в большинстве случаев позволяют получать преимущественно микропористые

Ларичев Ю.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 326-94-00. E-mail: ylarichev@gmail.com

Елецкий П.М. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-58. E-mail: yeletsky@catalysis.ru

Тузиков Ф.В. — д-р биологических наук, ведущий науч. сотрудник, руководитель группы наноструктурного анализа того же института. Тел.: (383) 326-94-00. E-mail: tuzikov@catalysis.ru

Яковлев В.А. — канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

материалы, удельная поверхность по БЭТ которых может достигать $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае парогазовой активации и более $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае химической активации [29–35]. Однако данные методы включают стадию термообработки при $600\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$, что требует соответствующего оборудования и энергетических затрат. Кроме того, в случае химической активации требуемое количество активирующего агента обычно по массе в несколько раз превосходит углеродсодержащий предшественник [23–25, 34, 35].

Что касается контроля пористой структуры углеродного материала, более перспективным является метод темплатного синтеза. Он заключается в нанесении углеродсодержащего предшественника на минеральную матрицу (темплат), в качестве которой обычно используют силикагель, мезопористые мезофазы либо другие пористые материалы с последующими стадиями карбонизации при $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и удаления темплата путем выщелачивания. Получаемый углеродный материал обладает структурой пор, сформированной за счет темплата, и может иметь как микро-, так и мезопористую текстуру пор с удельной поверхностью по БЭТ $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более [36, 37]. К недостаткам данного способа по сравнению с традиционными методами активации следует отнести использование большего количества химических реагентов, требуемых для получения углеродсодержащего предшественника, его нанесения на темплат и саму необходимость применения темплата.

Высокозольная растительная биомасса, в частности РШ, представляет собой углеродсодержащий предшественник, включающий темплатную кремнеземную фазу в практически готовом для переработки в углеродные материалы виде с возможностью получения в качестве дополнительных продуктов соединений на основе кремния (SiO_2 , жидкие стекла и т.д.). Предварительная карбонизация в реакторе с кипящим слоем катализатора проводится при температурах не выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в автотермическом либо близких к нему режимах, не требует значительных энергетических затрат на поддержание горения РШ. Данный процесс более предпочтителен с экологической точки зрения, поскольку в отличие от традиционного пиролиза и сжигания в дымовых газах практически полностью отсутствуют смолы, прочие органические и неорганические токсичные вещества, окисляющиеся преимущественно до CO_2 и воды на катализаторе дожигания [22].

В растительном сырье часть кремния присутствует в составе полисилоксанов, другая часть — в

виде дисперсного кремнезема [38]. В статье [39] обсуждается возможность нахождения кремнезема в РШ в виде ортокремниевой кислоты либо в форме, близкой к опаловой структуре. Версия об опаловой структуре SiO_2 в РШ, а также других типов растительной биомассы, содержащей диоксид кремния, нашла подтверждение в ряде более поздних работ, представленных в обзоре [40]. Однако ответа на вопрос о том, какова дисперсность частиц кремнеземной фазы, в настоящее время нет. Также остается нерешенным вопрос о возможной модификации углерода путем частичной интеркаляции (внедрения) кремния в его структуру. Так, например, для углеродных катализаторов ранее отмечались аналогичные факты [41, 42]. Большинство исследователей вынуждены эмпирически подбирать и оптимизировать условия для получения материалов с заданными характеристиками.

Целью данной работы является исследование влияния условий карбонизации РШ в пилотном реакторе с кипящим слоем катализатора на свойства получаемых углерод-кремнеземных наноконкомпозитов, в частности на дисперсные характеристики частиц фазы SiO_2 , а также на свойства приготавливаемых из них пористых углеродных материалов. Получаемые в данном процессе углерод-кремнеземные композиты и углеродные материалы могут найти применение в качестве адсорбентов и носителей катализаторов.

Экспериментальная часть

Рисовая шелуха

Для исследований была использована шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае, предварительно измельченная до размера частиц $< 1 \text{ мм}$. Согласно данным [43], в ее составе содержится (%): лигнина 19–25, целлюлозы 34–42, гемицеллюлозы 17–22. Зольность — 19,5 %, содержание SiO_2 в минеральной компоненте более 96 %.

Процесс карбонизации

Карбонизацию РШ проводили в пилотном стальном реакторе с внутренним диаметром 75 мм и высотой слоя катализатора 1000 мм, производительностью 3 кг РШ/ч (рис. 1). Для карбонизации использовали катализатор глубокого окисления марки ИК-12-73 фракции 2–3 мм (производитель — ОАО «Катализатор») следующего состава: $\text{CuO} + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (10–15 мас.%), нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;



Рис. 1. Схема процесса карбонизации рисовой шелухи (РШ) в реакторе с кипящим слоем катализатора

соотношение $\text{CuCr}_2\text{O}_4 : \text{MgCr}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ по массе. Данный катализатор позволяет практически полностью окислять газообразные продукты быстрого пиролиза РШ при пониженных температурах без образования СО и других токсичных соединений. Время карбонизации приблизительно равно 1 с. После карбонизации при 465, 550 и 600 °С полученный углерод-минеральный материал собирали в циклоне. Более подробное описание приготовления углерод-кремнеземных композитов (C/SiO₂), а также исследование их физико-химических свойств дано в [22]. Углерод-кремнеземные композиты C/SiO₂, полученные при 465–600 °С, далее будут обозначаться как C/SiO₂ XXX, где XXX соответствует температуре карбонизации.

Получение углеродных сорбентов

Углеродные сорбенты были получены обработкой C/SiO₂ композитов раствором HF (ТУ 6-09-3401-88) следующим образом: образец композита с раствором HF перемешивали при 90 °С в течение 1 ч в тefлоновой плоскодонной колбе с магнитной мешалкой. С целью максимального удаления SiO₂ плавиковую кислоту брали в заведомом избытке. Перед обработкой HF образцы углерод-кремнеземных композитов отмывали соляной кислотой для удаления из них примесей щелочноземельных металлов и других элементов, которые могут образовывать нерастворимые фториды.

Далее углеродные материалы будут обозначаться ME XXX, где XXX соответствует температуре карбонизации.

Методы исследования материалов

Текстурные характеристики образцов определяли по физической адсорбции N₂ при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной адсорбционной установки ASAP-2400 («Micromeritics Instrument. Corp., Norcross», GA, USA). Перед анализом образцы прогревали при 150 °С в течение 4 ч при давлении примерно 10⁻³ мм рт. ст. Время анализа варьировали в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности и суммарного объема пор.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре HCG 4-C («Freiburger Präzisionsmechanik», Germany) с монохроматическим CuK_α-излучением, имеющим длину волны 1,5416 Å.

Исследования поверхности образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 («JEOL», Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм.

Для получения данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) использовали дифрактометр S3 MICRO («HECUS») с точечной коллимацией и медным излучением (CuK_α, 50 Вт). Измерения рентгенограмм проводили в интервале векторов h от 0,01 до 0,60 Å⁻¹, где $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещались в специальную кювету со стенками из полимерных пленок. Обработка экспериментальных данных осуществлялась пакетом программ ATLAS [44, 45].

Результаты и обсуждение

Углерод-кремнеземные композиты, полученные карбонизацией РШ в пилотном реакторе при 465–600 °С, и углеродные материалы, полученные удалением из них кремнезема, были исследованы физико-химическими методами. В табл. 1 приведены основные текстурные характеристики исследованных материалов и содержание в них минерального компонента. Результаты более подробного изучения свойств РШ, карбонизированной в лабораторном реакторе с кипящим слое катализатора, были приведены в [22].

Видно, что повышение температуры термообработки приводит к увеличению удельной поверхности C/SiO₂ композитов.

Таблица 1

Текстуальные характеристики композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при температурах 465, 550 и 600 °С, и углеродных материалов МЕ, полученных их выщелачиванием HF

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Зольность, %
C/SiO ₂ 465	152	0,15	58,7
C/SiO ₂ 550	217	0,20	70,7
C/SiO ₂ 600	232	0,22	81,8
МЕ 465	165	0,14	0,8
МЕ 550	374	0,28	0,5
МЕ 600	494	0,36	0,2

Температура 465 °С для карбонизации РШ в пилотном реакторе (образец C/SiO₂ 465) была подобрана с целью воспроизведения материала со свойствами, близкими к образцу C/SiO₂, который ранее получали в лабораторном реакторе с кипящим слоем катализатора при 500 °С [22], поскольку он оказался наиболее эффективным в качестве предшественника микро- и мезопористых углеродных материалов, получаемых методом химической активации [25, 26].

Удаление кремнезема плавиковой кислотой приводит к дополнительному развитию пористости. Для образца МЕ 465 данный эффект минимален, но с ростом температуры карбонизации удаление кремнезема приводит к более чем двукратному росту удельной поверхности материала. По-видимому, при низких температурах полной газификации органических соединений РШ не происходит, вследствие чего структура композита плохо сформирована, и удаление одной из фаз не приводит к значительному увеличению удельной поверхности.

Следует отметить, что некоторое количество кремнезема все же остается и после обработки образца плавиковой кислотой (см. табл. 1). Вероятно, в данном случае частицы кремнезема полностью инкапсулированы в углеродной матрице и недоступны для выщелачивания.

На рис. 2, а приведены типичные данные рентгеновской дифракции для образцов C/SiO₂ 465 и МЕ 465. Дифракционная картина, наблюдаемая для образца C/SiO₂ 465, характерна для аморфного SiO₂. Образец МЕ 465 рентгеноаморфен, отсутствие каких-либо характерных рефлексов является вполне закономерным, поскольку процессы графитизации углеродных материалов протекают при существен-

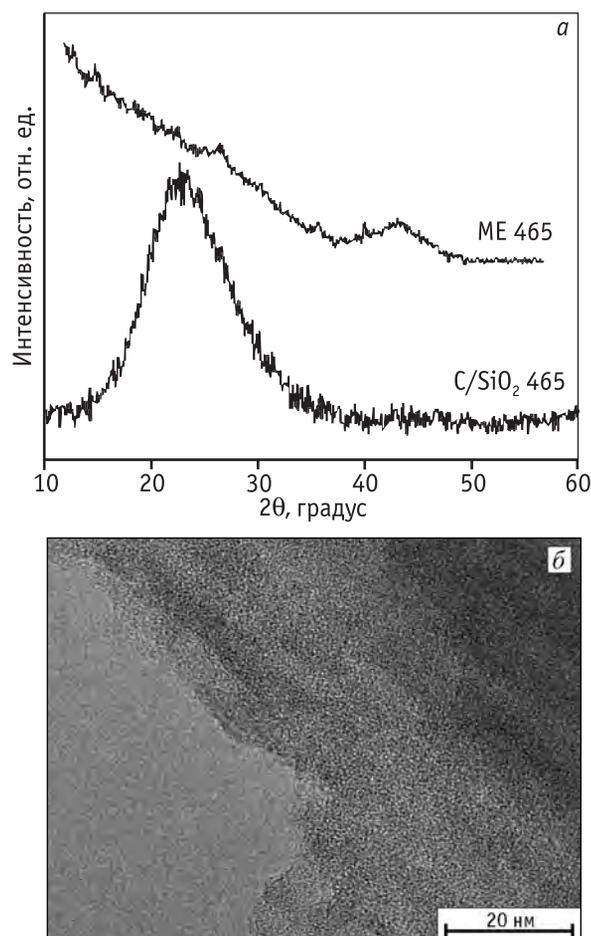


Рис. 2. Данные рентгеновской дифракции образцов композита и углеродного материала (а) и просвечивающей электронной микроскопии (б) для образца C/SiO₂ 465

но более высоких температурах [46]. В случае других образцов получены аналогичные картины.

Просвечивающая электронная микроскопия в данном случае оказалась малоинформативной, поскольку достоверно различить углеродсодержащую и кремнеземную фазы не удалось (см. рис. 2, б).

Исследование образцов методом малоуглового рассеяния показало, что углеродные материалы и углерод-кремнеземные композиты обладают высокой интенсивностью рассеяния, что может свидетельствовать об их развитой пористой структуре (рис. 3). Следует отметить, что образцы C/SiO₂ обладают большей рассеивающей способностью по сравнению с очищенными от кремнезема углеродными материалами. Это можно объяснить тем, что фаза SiO₂ в образцах представлена частицами с размерами менее 10 нм, вносящими существенный вклад в интенсивность суммарного рассеяния. Из данных малоуглового рассеяния можно получить и коли-

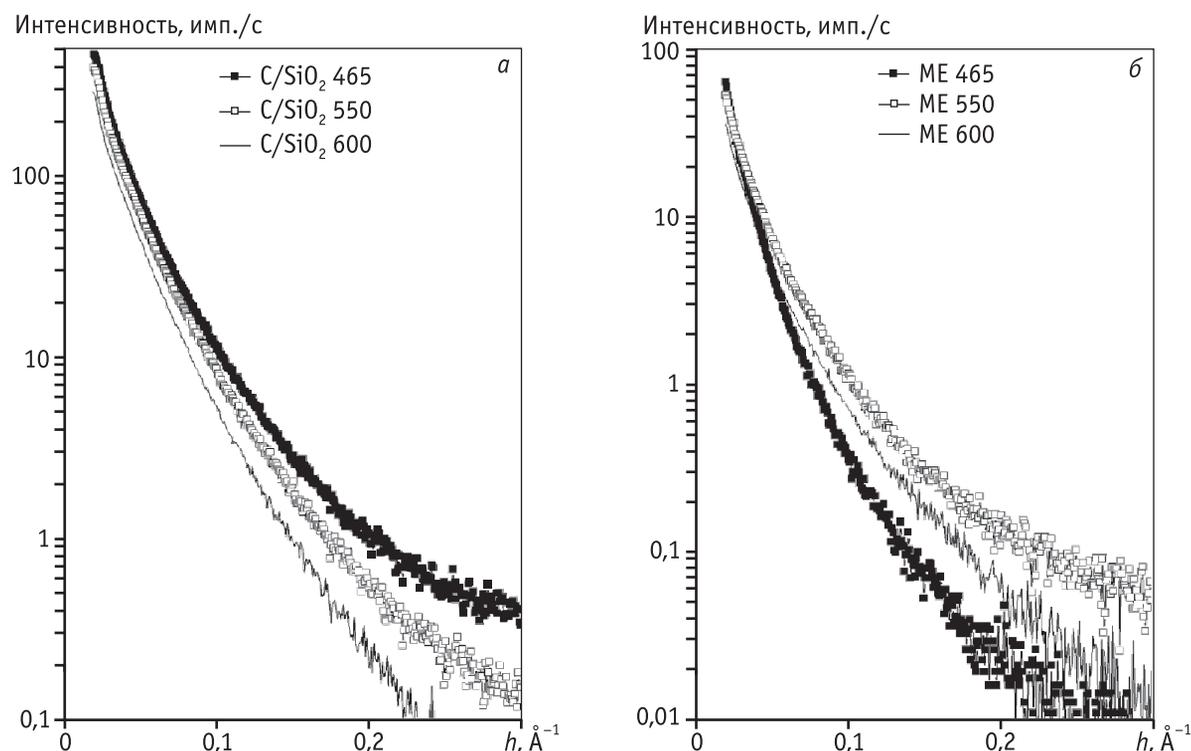


Рис. 3. Кривые рассеяния МУРР для композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при различных температурах (а) и углеродных материалов МЕ, полученных из соответствующих композитов удалением кремнезема (б)

ественные оценки размеров частиц дисперсной фазы.

Для углеродных материалов корпускулярное строение не характерно, поэтому для них расчет распределения частиц по размерам в приближении сферического форм-фактора лишен физического смысла. В данном случае были вычислены основные структурные параметры (радиус инерции (R_g), корреляционная длина (L) и удельная поверхность (S_{Porod}) [47]), расчет которых не требует использования каких-либо изначальных предположений о структуре образца. В табл. 2 приведены основные структурные характеристики композитов C/SiO₂ и углеродных материалов.

Удельная поверхность была определена по формуле Породы (1) [47]:

$$\frac{S}{V} = \pi \phi (1 - \phi) \frac{\lim [I(h)h^4]}{\int I(h)h^2 d_h}, \quad (1)$$

где ϕ — объемная доля рассеивающей фазы.

Обычная величина удельной поверхности S (м²/г) была рассчитана делением полученной величины S/V (см²/см³) на плотность (г/см³). Корреляционная длина (L) или параметр, характеризующий средний размер неоднородностей электронной плотности в

исследуемом материале, был определен по формуле (2) [47]:

$$L = 2\pi \frac{\int I(h)h d_h}{\int I(h)h^2 d_h}. \quad (2)$$

Как видно из табл. 2, для образцов углерод-кремнеземных композитов повышение температуры карбонизации приводит к незначительному росту неоднородностей электронной плотности и как следствие — к уменьшению удельной поверхности. Для углеродных материалов наблюдается обратная картина: повышение температуры обработки приводит к уменьшению размеров неоднородностей электронной плотности и росту удельной поверхности материалов. По-видимому, в углерод-кремнеземной системе одновременно происходят два процесса, а именно — формирование пористой углеродсодержащей структуры и спекание кремнеземной фазы. Поэтому для композитов преобладает процесс спекания кремнеземной фазы, что проявляется в росте размерных характеристик (R_g , L), а при удалении кремнезема становится заметным процесс, приводящий к увеличению поверхности углеродсодержащей фазы при повышении температуры (R_g и L уменьшаются). Следует также отметить некоторое расхожде-

Таблица 2
Структурные параметры композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при температурах 465, 550 и 600 °С, и углеродных материалов МЕ, полученных их выщелачиванием HF

Образец	R_g^* , нм	L^{**} , нм	S_{Porod}^{***} , м ² /г
C/SiO ₂ 465	7,4	9,2	299
C/SiO ₂ 550	7,6	9,9	266
C/SiO ₂ 600	7,9	11,2	232
МЕ 465	7,4	17,3	150
МЕ 550	6,7	11,5	366
МЕ 600	6,3	10,9	323

* R_g – радиус инерции.

** L – корреляционная длина.

*** S_{Porod} – удельная поверхность, определенная по формуле Породы (1).

ние значений удельной поверхности, определенных методами МУРР и БЭТ (см. табл. 1 и 2), особенно ярко это расхождение наблюдается для образца C/SiO₂ 465. Данный результат не является ошибкой, он обусловлен различными подходами физических моделей МУРР и БЭТ, применяемыми для обработки экспериментальных данных. В случае модели БЭТ удельная поверхность рассчитывается из предположений о полимолекулярной адсорбции азота на поверхности адсорбента, определенного размера места, занимаемого одной молекулой азота, и доступности всей поверхности для адсорбции азота. Уравнения для определения удельной поверхности по данным МУРР были выведены с учетом предположения о том, что частицы в образце однородны по плотности и обладают компактной формой. Наличие рыхлых частиц, протяженных структур, а также различных дефектов будет сказываться на конечной величине поверхности. Кроме того, при наличии в материале частиц с размерами > 100 нм, которые не могут быть обнаружены методом МУРР, при расчете поверхности на единицу массы будет происходить систематическое занижение данных. На настоящий момент вопрос об учете расхождений значений удельной поверхности, измеренных данными методами, не разрешен и требует отдельного рассмотрения, что выходит за рамки данной работы. Поэтому мы ограничимся сравнением значений удельной поверхности, определенных отдельно каждым из методов — МУРР и БЭТ.

Информация о размерах частиц кремнезема была получена следующим образом. Из полученных малоугловых дифрактограмм C/SiO₂ композитов с учетом коэффициентов поглощения были вычтены соответствующие малоугловые дифрактограммы от углеродных материалов, полученных после удаления кремнезема (рис. 4). При этом были сделаны два предположения:

— кремнезем полностью удаляется при промывке образцов C/SiO₂ плавиковой кислотой;

— обработка плавиковой кислотой не влияет на пористую структуру углеродной матрицы.

Строго говоря, эти допущения не выполняются в полной мере, однако в качестве первого приближения данный подход может быть применен. Кроме того, в литературе отсутствуют какие-либо данные о размерах частиц SiO₂ в аналогичных материалах, полученных из РШ.

Из разностных кривых рассеяния, полученных таким способом, были построены распределения частиц по размерам (рис. 5). Можно отметить, что распределения характеризуются двумя фракциями частиц: мелкие — размером 3—10 нм и более крупные — размером от 10 до 28 нм. Из данных по распределению частиц по размерам видно, что после термообработки количество мелких частиц кремнезема уменьшается, но при этом увеличивается доля и размеры более крупных частиц. При этом температура обработки влияет на процесс спекания нелинейно. Так, например, увеличение температуры обработки от 465 до 550 °С достаточно слабо сказывается на из-

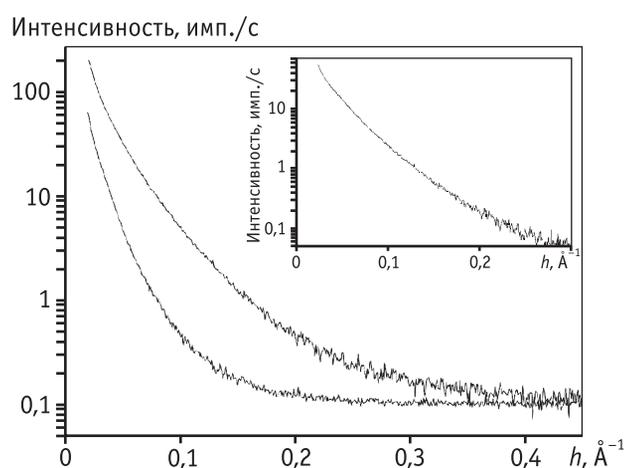


Рис. 4. Кривые рассеяния МУРР для C/SiO₂ 465 (верхняя кривая) и ME 465 (нижняя кривая). На вклейке показана разностная кривая, получившаяся в результате вычитания из кривой рассеяния образца C/SiO₂ 465 соответствующей кривой образца ME 465

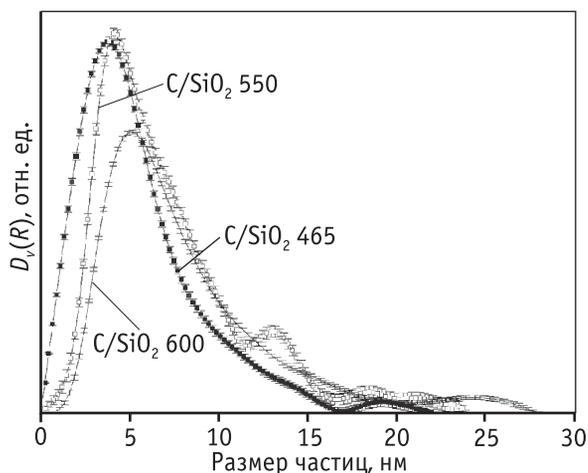


Рис. 5. Распределения частиц кремнезема по размерам для образцов C/SiO₂, полученных при температурах 465, 550 и 600 °C

менении распределения частиц по размерам, тогда как незначительное увеличение температуры от 550 до 600 °C уже приводит к существенному изменению вида распределения частиц по размерам и соответственно увеличению размеров частиц кремнезема. Температуры термообработки примерно соответствуют диапазону между $T_{\text{Хюттига}}$ и $T_{\text{Таммана}}$ для SiO₂ (0,3–0,5 $T_{\text{пл}}$ (K)), поэтому дисперсные частицы кремнезема обладают существенной подвижностью. Спекание частиц кремнезема, вероятнее всего, происходит путем миграции частиц в углеродной матрице. Другие механизмы спекания частиц кремнезема, например перенос между частицами, по-видимому, можно исключить. К сожалению, используя этот подход, основанный на разностных кривых, нельзя получить какую-либо информацию о первичных размерах частиц кремнезема в необработанной РШ. Эта информация является существенной, поскольку для оптимизации процесса получения пористых материалов важно знать минимально возможные размеры частиц кремнезема в сырье.

Определенные таким образом размеры частиц темплатного кремнезема получены с учетом различных допущений и являются лишь в первом приближении верными для столь сложных систем. В дальнейшем планируется проверить и уточнить полученные результаты, поскольку знание размеров частиц фазы SiO₂ в данных материалах и их эволюции в зависимости от различных видов термообработок является ключевым звеном для успешного дизайна различных пористых материалов с заранее заданными текстурными свойствами.

Выводы

Карбонизацией шелухи риса в кипящем слое катализатора при 465, 550 и 600 °C получены углерод-кремнеземные композиты с удельной поверхностью по БЭТ 152–232 м²/г, объемом пор 0,15–0,22 см³/г и содержанием зольной компоненты 59–82 мас. %. Удалением SiO₂ фтористоводородной кислотой из композитов получены углеродные материалы с $S_{\text{БЭТ}} = 165 \div 494$ м²/г, $V_{\text{пор}} = 0,14 \div 0,36$ см³/г. Удельная поверхность углеродсодержащей фазы увеличивается с ростом температуры карбонизации. Исследование методом РФА показало, что полученные образцы являются рентгеноаморфными.

Изучение углерод-кремнеземных композитов методом МУРР показало, что средние размеры частиц кремнеземной фазы возрастают с 5,5 до 8,1 нм при повышении температуры карбонизации с 465 до 600 °C. Укрупнение частиц кремнезема происходит за счет уменьшения доли мелких частиц и одновременного увеличения доли более крупных частиц.

Развитие методик для селективного определения размеров частиц кремнезема в углеродной матрице является перспективным для целенаправленного дизайна пористых углеродных материалов с заранее заданными текстурными свойствами.

Технология утилизации РШ путем карбонизации в кипящем слое катализатора позволяет на первой стадии получать углерод-кремнеземные нанокompозиты, которые могут быть использованы как дешевые бифункциональные адсорбенты за счет наличия двух разных фаз: углеродной и кремнеземной. Кроме того, они могут найти применение как носители катализаторов. Углеродные материалы, получаемые выщелачиванием фазы SiO₂, обладают пористостью на уровне промышленных активированных углей. При этом карбонизация проводится в автотермическом либо близком к автотермическому режиме при температуре 600 °C и менее, тогда как обычные температуры парогазовой и химической активации составляют 600–950 °C и требуют больших дополнительных энергетических затрат. В качестве дополнительных продуктов переработки РШ возможно получение соединений кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках выполнения государственного контракта № 16.516.11.6049, а также при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4805.2011.3.

Авторы выражают благодарность В.И. Зайковскому, С.В. Богданову и К.В. Обиде за помощь в исследовании образцов.

Литература

1. Liu Y., Guo Yu., Gao W., Wang Zh., Ma Yu., Wang Z. // J. of Cleaner Prod. 2012. Vol. 32. P.204.
2. Li Y., Ding X., Guo Yu., Rong Ch., Wang L., Qu Yu., Ma X., Wang Z. // J. of Hazard. Mat. 2011. Vol. 186. P.2151.
3. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Hin T.Y. // Ren. and Sust. En. Reviews. 2012. Vol. 16. P. 5910.
4. Xiujuan G., Shurong W., Qi W., Zuogang G., Zhongyang L. // Chinese J. of Chem. Eng. 2011. Vol. 19(1). P. 116.
5. Dagnino E.P., Chamorro E.R., Romano S.D., Felissia F.E., Area M.C. // Ind. Crops and Prod. 2013. Vol. 42. P. 363.
6. Rosa S.M.L., Rehman N., de Miranda M.I.G., Nachtigall S.M.B., Bica C.I.D. // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 87. P. 1131.
7. Zhang H., Zhao X., Ding X., Lei H., Chen X., An D., Li Y., Wang Z. // Biores. Tech. 2010. Vol. 101. P. 1263.
8. Suxia R., Haiyan X., Jinling Z., Shunqing L., Xiaofeng H., Tingzhou L. // Carbohydrate Res. 2012. Vol. 359. P. 1.
9. Bansal N., Tewari R., Soni R., Soni S.K. // Waste Manag. 2012. Vol. 32. P. 1341.
10. Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A. // Catal. Tod. 2012. Vol. 190. P. 2.
11. Ma X., Zhou B., Gao W., Qu Y., Wang L., Wang Z., Zhu Y. // Powd. Tech. 2012. Vol. 217. P. 497.
12. Chandrasekhar S., Pramada P.N., Raghavan P., Satyanarayana K.G., Gupta T.N. // J. of Mat. Sci. Let. 2002. Vol. 21. P. 1245.
13. Martinez V., Valencia M.F., Cruz J., Mejia J.M., Chejne F. // Ceramics Int. 2006. Vol. 32. P. 891.
14. Wua H., Gao M., Zhu D., Zhang S., Pan Y., Pan H., Liu Y., Oliveira F.J., Vieira J.M. // Ceramics Int. 2012. Vol. 38. P. 3519.
15. Zawrah M.F., Zayed M.A., M.R.K. // J. of Hazard. Mat. 2012. Vol. 227—228. P. 250.
16. Chiew Y.L., Cheong K.Y. // Mat. Sci. and Eng. B. 2011. Vol. 176. P. 951.
17. Padhi B.K., Patnaik C. // Ceramics Int. 1995. V. 21. P. 213.
18. Umeda J., Kondoh K., Kawakami M., Imai H. // Powder Tech. 2009. Vol. 189. P. 399.
19. Panpa W., Jinawath S. // Applied Cat. B: Envir. 2009. Vol. 90. P. 389.
20. Prasetyoko D., Ramli Z., Endud S., Hamdan H., Sulikowski B. // Waste Manag. 2006. Vol. 26. P. 1173.
21. Guo Y., Rockstraw D.A. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2007. Vol. 100. P. 12.
22. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Каичев В.В., Языков Н.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 321.
23. Guo Y., Yang S., Yu K., Zhao J., Wang Z., Xu H. // Mater. Chem. and Phys. 2002. Vol. 74. P. 320.
24. Guo Y., Yang S., Fu W., Qi J., Li R., Wang Z., Xu H. // Dyes and Pigments. 2003. Vol. 56. P. 219.
25. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 741.
26. Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2009. Vol. 121. P. 34.
27. Никонов Г.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Г.Л. // Гидрол. и лесохим. пром. 1990. Т. 7. С. 18.
28. Устинов Е.А., Фенелонов В.Б., Яковлев В.А., Елецкий П.М. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 629.
29. Chang Ch.-F., Chang Ch.-Y., Tsai W.-T. // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 232. P. 45.
30. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Zielinska-Blajet M. // Fuel. — 2000. Vol. 79. P. 1461.
31. Петров В.С., Симкин Ю.Я., Крылова О.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. С. 389.
32. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Дроздов В.А., Дулякин В.К., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В., Щипко М.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 715.
33. Ahmad M.A., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. // Colloids and Surfaces A: Phys.Chem. Eng. Aspects. 2008. Vol. 312. P. 131.
34. Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. P. 8909.
35. Zhang F., Ma H., Chen J., Li G.-D., Zhang Y., Chen J.-S. // Bioresource Tech. 2008. Vol. 99. P. 4803.
36. Sevilla M., Alvarez S., Centeno T.A., Fuertes A.B., Stoeckli F. // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52. P.3207.
37. Pak Ch., Chang H., Kim J. // Pat. US 7220697, 2007.
38. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301.
39. Захаров А.М., Беляков А.В., Цвигунов А.Н. // Стекло и керамика. 1993. № 9—10. С. 37.
40. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J. // Fuel. 2012. Vol. 94. P. 1.
41. Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Shlyapin D.A., Shitova N.B., Tsyru'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2005. Vol. 46. P. 597.
42. Larichev Y.V., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. // Catalysis Letters. 2008. Vol. 120. P. 204.
43. Козьмина Е.П. Рис и его качество. М.: Колос, 1976. 400 с.
44. Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 495.
45. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2006. Vol. 39. P. 277.
46. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 518 с.
47. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Обязательно ознакомиться перед предоставлением материалов. Авторы несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность информации по цитируемой литературе, а также за использование в статье данных, не подлежащих открытой публикации.

Статья с учетом **требований к оформлению и содержанию**, с прилагаемым лицензионным договором направляется в адрес редакции почтой/курьером. Для ускорения работы статья может быть отправлена на публикацию в электронной форме по адресу: ctls@kalvis.ru с последующей отправкой оригиналов почтой или курьером в адрес редакции.

Лицензионный договор (должен быть заполнен и подписан всеми соавторами статьи) направляется в адрес редакции почтой или курьером в двух экземплярах. С 2008 г. в связи с выпуском журнала «Катализ в промышленности» на английском языке издательством «Springer» и принятием ч. IV ГК РФ лицензионный договор предоставляется в редакцию в обязательном порядке. Форму договора можно скачать на сайте издательства «Калвис» — www.kalvis.ru.

ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ СТАТЬИ

Тип статьи: исследования лабораторные, пилотные, опытно-промышленные; опыт промышленной эксплуатации; работы по улучшению методик анализа и приготовления катализаторов; аналитический обзор; исторический обзор; биографическая справка; анонс мероприятия, итоги мероприятия и т.п. Если вы не уверены в соответствии ваших материалов интересам журнала, всегда можно прислать текст на предварительное ознакомление и согласование.

Статья состоит из разделов:

- 1. Анкета** с ответами на вопросы: 1) практическая значимость работы и перспективы промышленного использования; 2) новизна работы по сравнению с существующим отечественным (зарубежным) базовым аналогом в области технологии процесса создания новых или усовершенствования имеющихся катализаторов (повышение качества или эффективности катализатора, снижение себестоимости и т.д.), конструирования каталитических реакторов; 3) общие сведения о представляемых в статье катализаторах (состав в общем виде, производитель).
- 2. Реферат** должен отражать основную цель, новизну, актуальность работы; конкретные сведения об объекте исследования, условиях и методах исследования, полученном результате и сравнении с аналогом, практические рекомендации для промышленности. Указываются конкретные данные с приведением точных значений.
- 3. Текст статьи.** Статья начинается с **названия**, отражающего решение конкретной практической задачи в представленной работе. **Введение** содержит описание существующей проблемы в промышленности, цель работы, постановку задачи, обоснование выбора методов исследования. **Экспериментальная часть** содержит описание методики эксперимента; хим. состав и метод приготовления испытываемых образцов, включая сравнение с наиболее эффективными промышленными аналогами; условия проведения испытаний; описание параметров и критериев, выбранных для оценки эффективности решения поставленной задачи. **Обсуждение результатов, заключение** (краткое) или пронумерованные **выводы** должны согласовываться с рефератом (не

повторяя его дословно), содержанием статьи и отражать полноту решения поставленной задачи, а также содержать практические рекомендации (для промышленной эксплуатации, для проведения дальнейших исследований, для создания технологии, установки, перспектива развития работы).

4. Список использованной литературы включает источники, содержащие материалы, использованные автором. Неприемлемо ссылаться на неопубликованные работы, а также на литературу, опубликованную ранее 1985 г.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ

- 1. Реферат** к статье представляется перед основным текстом объемом ориентировочно 0,5 стр. или 15 строк через 1,5 интервала (4–8 предложений).
- 2. Ключевые слова** прилагаются к реферату на русском языке, а также указываются специфические термины на английском языке.
- 3. Текст статьи** объемом ориентировочно 15 стр. (можно от 10 до 20 страниц, но фактически объем статьи определяется значимостью представленного материала; тематические обзоры могут быть представлены и на 30, и на 40 страницах), формат А4, включая рисунки, таблицы и пр., набранный шрифтом Times New Roman (14 пт) через 1,5 интервала предоставляется в одном экземпляре на бумажном (с подписями всех авторов) и электронном носителях (или по e-mail). Текст – в формате Word. Статья начинается с заголовка, под которым печатаются инициалы и фамилии авторов и полное название организации (организаций), где выполнялась работа; справа выше заголовка обязательно приводится УДК. Желательно использование международной системы единиц (СИ). **Таблицы** должны иметь тематический заголовок и последовательную нумерацию.
- 4. Формулы** и буквенные обозначения должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность.

Отдельно стоящие формулы набираются *в редакторе формул Word*, например:

$$\rho_{\text{см}} C_p \text{см} G \frac{\partial T}{\partial z} = -\nu \rho_{\text{см}} C_p \text{см} - \Phi_{\text{кат}} C_p \text{кат} \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl. \quad (1)$$

Обозначения, в том числе экспликации формул (например, $z = 0$, $C_i = C_{i,0}$, $T_{\text{вх}}$; при $l = 0$ $C_i = C_{i,0}$, $T = T_{\text{вх}}$), и формулы в тексте, в том числе включающие верхний и/или нижний индексы, набираются, как обычный текст *без использования редактора формул*.

- 5. Список использованной литературы** оформляется с учетом рекомендациям ГОСТ Р 7.0.5–2008. Ссылки в тексте даются в квадратных скобках: [1] или [2–6]. Нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.
- 6. Иллюстрации** (рисунки, фотографии, графики) отдельными файлами в формате tif, jpeg (300 dpi). Допускается предоставление иллюстраций и подписей в формате Word в одном едином файле.
- 7. Подписи к иллюстрациям** в случае если рисунки представлены отдельными графическими файлами, – в отдельном файле, формат Word, rtf.
- 8. Сведения об авторах** (фамилия, имя, отчество полностью, научная степень, должность, организация, контактный телефон, e-mail).
- 9. Анкета** прилагается к статье отдельным файлом.